

**Photolumineszenz
epitaktischer und polykristalliner
CuInS₂-Schichten
für Dünnschichtsolarzellen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(*Dr. rer. nat.*)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Ingenieur Jens Eberhardt
geboren am 26.01.1977 in Gotha

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Witthuhn
2. Prof. Dr. S. Siebentritt
3. Prof. Dr. H.-W. Schock

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 12. Dezember 2007
Tag der öffentlichen Verteidigung: 18. Dezember 2007

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	ii
Abbildungsverzeichnis	vi
Tabellenverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 CuInS₂ – Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 CuInS ₂ – ein Chalkopyrithalbleiter	5
2.1.1 Kristallstruktur	5
2.1.2 Strukturvarianten	8
2.1.3 Bandstruktur	10
2.1.3.1 Bandstruktur unverspannter Kristalle	10
2.1.3.2 Bandstruktur bei Verspannung	11
2.1.4 Hetero-Epitaxie von CuInS ₂ auf Si	12
2.2 Photolumineszenz an CuInS ₂	14
2.2.1 Stand der Forschung	14
2.2.1.1 CuInS ₂ -Einkristalle	14
2.2.1.2 Polykristallines CuInS ₂	16
2.2.2 Eigendefekte in CuInS ₂	17
2.2.3 Defektmodelle in der Literatur	18
2.3 CuInS ₂ -Solarzellen	20
2.3.1 Prinzip und Wirkungsweise	20
2.3.2 Aufbau	23
3 Grundlagen der Messmethoden	25
3.1 Photolumineszenz (PL) – Defektspektroskopie an Halbleitern	25
3.1.1 Direkte Rekombination von Band zu Band	26
3.1.2 Exzitonische Übergänge	27
3.1.3 Rekombination über Störstellen	28
3.1.4 Identifikation verschiedener Übergänge in der Photolumineszenz	29
3.1.4.1 Leistungsabhängige Messungen	30
3.1.4.2 Temperaturabhängige Messungen	30
3.2 Photoreflexion (PR) – Modulationsspektroskopie an Halbleitern	32
3.3 Röntgenbeugung (XRD) – Strukturanalyse für Festkörper	34
3.4 Rutherford-Backscattering-Spectroscopy (RBS) – Kompositionsbestimmung an Schichtsystemen	35
4 Präparation epitaktischer und polykristalliner CuInS₂-Schichten	37

4.1	Versuchsanordnung zur Molekularstrahlepitaxie (MBE)	37
4.2	Präparation epitaktischer CuInS_2 -Schichten	39
4.2.1	Substratvorbehandlung	39
4.2.2	Epitaktisches Wachstum	40
4.3	Präparation polykristalliner CuInS_2 -Schichten	41
4.3.1	Substratvorbehandlung	41
4.3.2	Polykristallines Wachstum	42
5	Epitaktische CuInS_2-Dünnschichtsolarzellen	43
5.1	Präparation epitaktischer CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen	43
5.2	Charakterisierung epitaktischer CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen	44
5.3	Zusammenfassung von Kapitel 5	47
6	Defekt-korrelierte optische Eigenschaften von CuInS_2	48
6.1	Epitaktische CuInS_2 -Schichten	48
6.1.1	Photolumineszenz in- und extrinsischer Defekte	48
6.1.1.1	Einfluss der Zusammensetzung	49
6.1.1.2	Temperung an Luft	51
6.1.1.3	Eindiffusion von Kupfer	52
6.1.1.4	Temperung in Schwefel-Atmosphäre	54
6.1.1.5	Niederenergie-Wasserstoffimplantation	55
6.1.1.6	Diskussion	57
6.1.2	Analyse der strahlenden Übergänge	57
6.1.2.1	Leistungsabhängige Photolumineszenz	57
6.1.2.2	Temperaturabhängige Photolumineszenz	60
6.2	Polykristalline CuInS_2 -Schichten	63
6.2.1	Analyse der strahlenden Übergänge	63
6.3	Modell für intrinsische Defekte in CuInS_2	66
6.4	Zusammenfassung von Kapitel 6	67
7	Exzitonen unter dem Einfluss von Verspannung in CuInS_2	69
7.1	Tensile Verspannungen in polykristallinen CIS-Schichten auf Si(001)- Substraten	69
7.1.1	Proben und Messmethoden	69
7.1.2	Theoretischer Hintergrund zu Verspannungen in Halbleitern	72
7.1.2.1	Auswirkungen auf die Lage der Valenzbänder	72
7.1.2.2	Auswirkungen auf die Oszillatorstärken	75
7.1.3	Übersicht der Messergebnisse	77
7.1.3.1	Gitterkonstanten unter dem Einfluss tensiler Verspan- nung	78
7.1.3.2	Übergangsenergien unter dem Einfluss tensiler Verspan- nung	80
7.1.3.3	Energetische Aufspaltung und Oszillatorstärken unter dem Einfluss tensiler Verspannung	83
7.1.4	Interpretation der Ergebnisse	85
7.2	Zusammenfassung von Kapitel 7	93
8	Zusammenfassung	94
	Literaturverzeichnis	97

Abkürzungsverzeichnis	viii
Symbolverzeichnis	ix
A Aufbau der Messplätze	xi
A.1 Photolumineszenz	xi
A.2 Photoreflexion	xii
Publikationen	xiii
Danksagung	xiv
Ehrenwörtliche Erklärung	xvi

Abbildungsverzeichnis

1.1	Wirkungsgrade verschiedener ein- und polykristalliner Solarzellen . . .	3
2.1	Tetragonal raumzentrierte Kristallstruktur von CuInS_2	6
2.2	Grimm-Sommerfeld'sche Regel: Ableitung der Chalkopyrite	6
2.3	Vergleich von Chalkopyrit- und CuAu -Ordnung	9
2.4	Vergleich der Bänderschemata von Zinkblende- und Chalkopyrit-Halbleiter	10
2.5	Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante für Chalkopyrite und andere industriell wichtige Halbleiter	12
2.6	PL von Cu- bzw. In-reichen CuInS_2 -Einkristallen	15
2.7	PL von polykristallinen CuInS_2 -Solarzellen in Abhängigkeit von der Leer- laufspannung	16
2.8	Defektmodell für CuInS_2 nach Binsma und Mitarbeitern	18
2.9	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik einer Si-Solarzelle	21
2.10	Schematischer Aufbau einer epitaktischen Chalkopyrit-Dünnschichtsolar- zelle mit CuInS_2 -Absorber	23
3.1	Möglichkeiten strahlender Rekombination in Halbleitern	26
3.2	RBS-Spektrum einer epitaktischen CuInS_2 -Schicht auf Si	36
4.1	Schematische Darstellung der MBE-Anlage	38
4.2	a) Druck- und Temperaturverlauf während der S-Terminierung; b) RHEED- Bild eines Si(111)-Wafers nach S-Terminierung	40
4.3	RHEED-Bild einer epitaktischen CuInS_2 -Schicht auf Si(111)-Substrat .	41
5.1	RBS-Spektrum und Schichtfolge einer epitaktischen CuInS_2 -Dünnschicht- solarzelle	45
5.2	a) REM-Aufnahme und b) Stromdichte-Spannungs-Charakteristik einer epitaktischen CuInS_2 -Dünnschichtsolarzelle mit Kurzschlüssen	45
5.3	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik und Foto einer epitaktischen CuInS_2 - Dünnschichtsolarzelle	46
6.1	PL epitaktisches CuInS_2 : unbehandelt	49
6.2	PL epitaktisches CuInS_2 : zu Solarzellen prozessiert	50
6.3	PL epitaktisches CuInS_2 : verschiedene Temperexperimente an Solarzellen	51
6.4	PL epitaktisches CuInS_2 : unbehandelt bzw. Cu eindiffundiert	53
6.5	PL epitaktisches CuInS_2 : unbehandelt bzw. getempert in S-Atmosphäre	54
6.6	PL epitaktisches CuInS_2 : unbehandelt bzw. H-implantiert	56
6.7	PL epitaktisches CuInS_2 : H-implantiert; leistungsabhängig	58
6.8	Doppelt-logarithmische Auftragung von PL-Intensität als Funktion der Anregungsleistung	59
6.9	PL epitaktisches CuInS_2 : H-implantiert; temperaturabhängig	61

6.10	PL-Intensität als Funktion der Temperatur	62
6.11	Vergleich PL epitaktisches und polykristallines CuInS ₂	63
6.12	PL polykristallines CuInS ₂ : KCN-geätzt, leistungsabhängig	64
6.13	PL polykristallines CuInS ₂ : KCN-geätzt, temperaturabhängig	65
6.14	Defektmodell für CuInS ₂	66
7.1	Aufbau der polykristallinen CuInS ₂ -Proben	70
7.2	RBS polykristallines CuInS ₂ : Probe #4	71
7.3	Relative Valenzbandenergien als Funktion des Kristallfeldes	74
7.4	Differenzen der Valenzbandenergien als Funktion des Kristallfeldes	75
7.5	Oszillatorstärken als Funktion des Kristallfeldes	77
7.6	XRD polykristallines CuInS ₂ : Übersichtsspektrum	78
7.7	XRD polykristallines CuInS ₂ : mit verbotenen Si(002)-Reflex	79
7.8	PL polykristallines CuInS ₂ : temperaturabhängig 5 bzw. 80 K	80
7.9	PL polykristallines CuInS ₂ : Variation der CIS-Schichtdicke	81
7.10	PL polykristallines CuInS ₂ : Variation der Mo-Schichtdicke	82
7.11	Vergleich PL und PR polykristallines CuInS ₂ : Proben #5 und #7	83
7.12	PL, PR polykristallines CuInS ₂ : Temperaturabhängigkeit von FX ^A	86
7.13	FX ^A in Abhängigkeit von Mo- bzw. CIS-Schichtdicke für poly-CIS	87
7.14	Energetische Aufspaltungen: Vergleich zwischen Theorie und Experiment	89
7.15	Leitungsband und Valenzbänder als Funktion des Kristallfeldes Δ_{cf}	91
7.16	Exzitonenenergien als Funktion des Kristallfeldes Δ_{cf} : Vergleich zwischen Theorie und Experiment	92
A.1	Schematischer Aufbau des PL-Messplatzes	xi
A.2	Schematischer Aufbau des PR-Messplatzes	xii

Tabellenverzeichnis

2.1	Elektronegativitäten und Atomradien ausgewählter Elemente	7
2.2	Gitterkonstanten, Bindungslängen, tetragonale Verzerrung und Anionenverschiebung für ausgewählte $A^I B^{III} C^{VI}$ -Einkristalle	8
2.3	Raumgruppen der wichtigsten Strukturvarianten des CuInS_2 -Systems .	9
2.4	Bildungsenergien der Chalkopyrit-, CuAu -, CuPt - und Sphaleritordnung für CuInS_2 , CuInSe_2 und CuGaSe_2	9
2.5	Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten von CuInS_2 und Si	13
2.6	Wahrscheinliche Punktdefekte in CuInS_2	17
2.7	Ionisierungsenergien von Donatoren und Akzeptoren für CuInS_2	19
6.1	PL epitaktisches CuInS_2 : Übergangsenergien nach H-Implantation . . .	59
6.2	PL epitaktisches CuInS_2 : Blauverschiebung der Übergangsenergien bei Variation der Anregungsleistung	60
7.1	Struktur und Aufbau der polykristallinen CuInS_2 -Proben	70
7.2	XRD polykristallines CuInS_2 : Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung .	80
7.3	PL/PR polykristallines CuInS_2 : Übergangsenergien und Aufspaltungen bei 80 K	85
7.4	Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α für Si, Mo und CuInS_2 .	88
7.5	PL/PR polykristallines CuInS_2 : Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf}	90

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren ist das Interesse an regenerativen Energiequellen stetig gewachsen. Als Teil dieser alternativen Technologien zur Energieerzeugung stellt die Photovoltaik (PV) ein interessantes Forschungsgebiet für einen stetig wachsenden Markt dar. Im Vergleich mit anderen nachhaltigen Energieformen verfügt die Photovoltaik über mehrere einzigartige Vorteile, die für eine führende Rolle unter den verschiedenen erneuerbaren Energien sorgen können [1].

- Die Energiequelle Sonnenlicht ist weltweit und ausreichend verfügbar, und die direkt erzeugte Elektrizität ist die am flexibelsten einsetzbare Energieform.
- Da weder Emissionen noch Geräuschentwicklung durch bewegliche Teile entstehen, ist ein Einsatz auch in dicht besiedelten Gebieten möglich.
- Durch die Integration in Gebäude und Infrastruktur kann der Platzbedarf minimiert werden.
- Nicht zuletzt erfreut sich die Photovoltaik einer breiten öffentlichen Akzeptanz.

Allein im Jahr 2005 wurden weltweit PV-Module mit einer Leistung von mehr als 1800 MW_p ¹ produziert, was einer Steigerung um mehr als 50% im Vergleich zum Vorjahr entspricht [2]. Damit liegt die durch PV installierte Leistung in den Industrieländern bis 2006 bei mehr als 4400 MW_p [2], [3]. Mit einem Anteil von 93% (2005) dominiert die Siliziumtechnologie bis heute den PV-Markt [1]. Heutige Standard-Siliziumsolarzellen weisen eine Dicke um $200 \mu\text{m}$ auf. Dünnschichtsolarzellen mit Absorbern auf der Basis direkter Halbleiter mit hohen Absorptionskoeffizienten, die das einfallende Sonnenlicht bereits mit Schichtdicken von wenigen Mikrometern vollständig absorbieren, bilden eine interessante Alternative zur Si-Technologie. Attraktiv an diesen Solarzellen der zweiten Generation ist vor allem die Möglichkeit der substantiellen Kostenreduktion durch geringeren Materialaufwand. Letzterer beruht auf den 100

¹ 1 MW_p : sprich 1 MW peak; entspricht der abgegebenen elektrischen Leistung von 1 MW bei 1000 W/m^2 eingestrahelter Lichtleistung.

mal dünneren Absorbern, die auf kostengünstigen Glassubstraten abgeschieden werden. Die aussichtsreichsten Absorbermaterialien für die Dünnschichttechnologie bilden derzeit neben amorphem und mikrokristallinem Silizium vor allem CdTe und die Chalkopyrit-Verbindungshalbleiter des penternären Mischsystems $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, zu dem auch CuInS_2 (CIS) gehört. Mit einem Rekord-Laborwirkungsgrad von $\eta \geq 19,5\%$ [4] — erreicht mit einer polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle — hat die Dünnschichttechnologie bereits das Niveau des multikristallinen Siliziums erreicht [5]. Industriell gefertigte PV-Module dieses Typs erreichen heute Wirkungsgrade von 13% bei einer Fläche von $60 \times 120 \text{ cm}^2$ [5].

Das ternäre, Se- und Ga-freie CIS ist ein interessantes Material für die Verwendung als Absorber in Dünnschichtsolarzellen. Seine Vorteile liegen im Se-freien, einfachen Herstellungsprozess und in der direkten, mit 1,5 eV optimal an das Sonnenspektrum angepassten Bandlücke. Polykristalline CIS-Solarzellen im Labormaßstab erreichten bisher Wirkungsgrade von bis zu 11,4% [6] und [7], während industriell gefertigte Module mit einer Fläche von $61 \times 121 \text{ cm}^2$ eine Effizienz von max. 7,6% aufweisen [8]. Damit bleiben bei den Kupfer-Chalkopyriten die bisher erreichten Wirkungsgrade im S-System deutlich hinter denjenigen im verwandten Se-System zurück. Die materialwissenschaftliche Untersuchung des Halbleiters CuInS_2 im Hinblick auf photovoltaische Anwendungen ist Thema dieser Arbeit.

Um die vorliegende Arbeit weiter einzuordnen, ist es interessant, sich den Einfluss der Kristallinität verschiedener Solarzellen auf ihren Wirkungsgrad anzusehen. Die Werte für Strom und Spannung, die mit einer Solarzelle erzeugt werden können, sind im Wesentlichen von der Größe der fundamentalen Bandlücke des Absorbermaterials abhängig. Der Entwicklungsstand der Chalkopyrit-Dünnschichttechnologie wird deutlich, wenn man, wie in Abb. 1.1 gezeigt, die entsprechenden polykristallinen Dünnschichtzellen mit den besten Solarzellen aus einkristallinem Si bzw. GaAs vergleicht. Bei vergleichbarer Bandlücke erreichen die besten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 19,5% heute bereits etwa $\frac{4}{5}$ des Rekordwirkungsgrades von 24,7% [9] der Si-Solarzelle. Dies entspricht einer Differenz von absolut 5,2% [siehe Abb. 1.1a)]. Davon sind etwa $\frac{2}{3}$ auf Verluste im Photostrom, in der Leerlaufspannung und im Füllfaktor zurückzuführen, die allein durch die Polykristallinität der Absorber bedingt sind [10]. Verglichen mit epitaktischen GaAs-Solarzellen ($\eta = 25,1\%$ [11]) erreichen polykristalline CIS-Dünnschichtsolarzellen nur etwa die Hälfte an Effizienz und bleiben damit wesentlich deutlicher hinter den einkristallinen Zellen mit vergleichbarer Bandlücke zurück [siehe Abb. 1.1b)]. Die Frage, welcher Anteil am beschriebenen Leistungsverlust allein auf die Polykristallinität zurückzuführen und damit im gängigen Industrieprozess unvermeidbar ist, konnte für das CIS-System bisher nicht beantwortet werden.

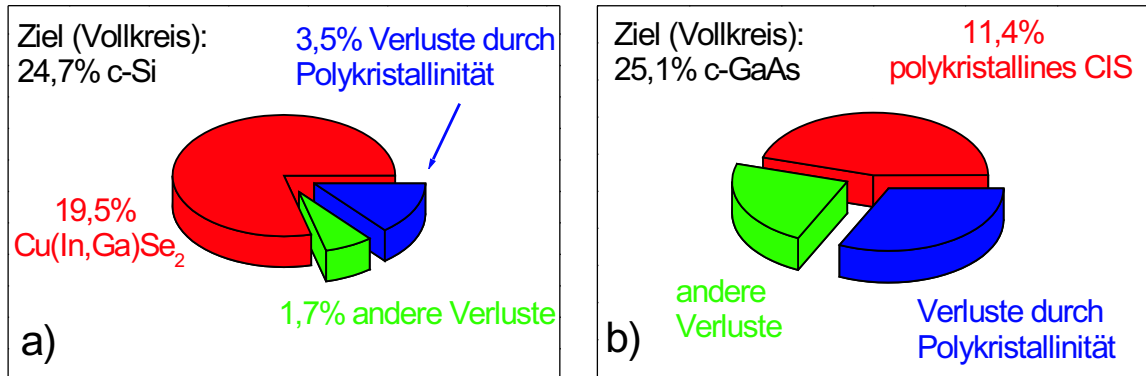


Abb. 1.1: Vergleich der Wirkungsgrade ein- und polykristalliner Solarzellen bei vergleichbarer Bandlücke: a) monokristalline Si-Zelle und polykristalline Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle; b) epitaktische GaAs-Zelle und polykristalline CIS-Dünnschichtsolarzelle.

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete die Herstellung und Charakterisierung neuartiger einkristalliner Dünnschichtsolarzellen auf der Basis epitaktischer CIS-Absorber, abgeschieden auf einkristallinen Si-Substraten. Durch die epitaktische Abscheidung von CIS auf Si — möglich durch die mit 1,8% sehr geringe Gitterfehlانpassung — kann eine Anbindung der Dünnschicht- an die hochentwickelte Si-Technologie und als Fernziel die Entwicklung optoelektronischer CIS/Si-Bauteile gelingen. Möglich wird dies durch grundlegende Forschungsergebnisse der hiesigen Arbeitsgruppe, die u.a. die erfolgreiche Epitaxie von CIS auf einkristallinen Si-Substraten beinhaltet. Weiterhin konnte gitterangepasstes Wachstum des quaternären Mischsystems Cu(In,Ga)S₂ auf Si-Substraten [12] bis hin zur Epitaxie von reinem CuGaS₂ [13] und [14], bei dem In vollständig durch Ga ersetzt wird, erfolgreich demonstriert werden. Als Herstellungsmethode für die epitaktischen CIS-Absorber wurde mit der Molekularstrahlepitaxie (engl.: molecular beam epitaxy, MBE) ein Vakuumprozess gewählt, bei dem höchste Ansprüche an das Vakuum und die Reinheit der zu verdampfenden Ausgangsmaterialien gestellt werden. Außerdem ist es möglich, während des Wachstums die chemische Zusammensetzung der Absorberschichten präzise und unabhängig einzustellen. Trotz der prinzipiell idealen Voraussetzungen für die Herstellung epitaktischer CIS-Dünnschichtsolarzellen ist ein empirischer Befund dieser Arbeit, dass keine deutliche Effizienzsteigerung gegenüber herkömmlichen polykristallinen CIS-Solarzellen erreicht wurde. Damit stößt die angewandte empirische Vorgehensweise bei der Bauteilentwicklung hier an ihre Grenzen.

Als weiterführenden Ansatz stellt diese Arbeit daher systematische Untersuchungen der optischen und strukturellen Eigenschaften der epitaktischen CIS-Absorberschichten vor. Um zielgerichtet den Einfluss der Struktur — und hier insbesondere der Kristallinität — auf die optischen Eigenschaften untersuchen zu können, wurden neben epitaktischen einkristallinen auch polykristalline CIS-Schichten auf Si-Substraten hergestellt

und ebenfalls detailliert untersucht. Als Hauptuntersuchungsmethode diene hierbei die Photolumineszenz, ein sehr leistungsfähiges und daher häufig verwendetes, zerstörungsfreies Verfahren zur optischen Charakterisierung von Halbleitern. Exzitonische Anteile im Lumineszenzspektrum erlauben Rückschlüsse auf die strukturelle Qualität der untersuchten Proben, während bandkantenferne Anteile Informationen über intrinsische Defekte enthalten, die in ternären Systemen wie dem CIS typischerweise mit der chemischen Zusammensetzung (Stöchiometrieabweichungen) korreliert sind [15].

Der Zusammenhang zwischen strukturellen und optischen Eigenschaften wird in dieser Arbeit ausgenutzt, um Verspannungen in den polykristallinen CIS-Absorberschichten zu untersuchen, die maßgeblichen Einfluss auf die späteren Solarzellen haben können. Die vorliegende Arbeit stellt damit den ersten Ansatz dar, verspannungsinduzierte Änderungen der optischen Eigenschaften, insbesondere der exzitonischen Übergänge, *quantitativ* in CIS-Solarzellenmaterial zu untersuchen. Es gelingt zu zeigen, dass der Grad der Verspannung der polykristallinen CIS-Schichten quantitativ von deren optischen Eigenschaften abgeleitet werden kann. CuInS_2 ist für diese Analysen sehr gut geeignet, da die für die quantitativen Untersuchungen nötigen exzitonischen Emissionen in Solarzellenmaterial zu beobachten sind.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die Materialeigenschaften von CuInS_2 . Außerdem werden bereits bekannte Untersuchungen der optischen Eigenschaften hinsichtlich der Defektchemie vorgestellt. Auch Aufbau und Wirkungsweise von CIS-Hetero-Solarzellen werden besprochen.

Kapitel 3 beschreibt die Grundlagen der verwendeten Messmethoden.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Präparation der epitaktischen und polykristallinen CuInS_2 -Absorberschichten.

Kapitel 5 erläutert die erforderlichen Prozessschritte zur Herstellung der epitaktischen Solarzellen und im Anschluss daran deren strukturelle und elektrische Charakterisierung.

Kapitel 6 stellt die Untersuchungen der defekt-korrelierten optischen Eigenschaften vor. Dabei werden epitaktische und polykristalline Absorber gegenübergestellt und ein zusammenfassendes Defektmodell für CuInS_2 abgeleitet.

Kapitel 7 beschreibt die Untersuchungen zum quantitativen Einfluss von Verspannungen auf die optischen und strukturellen Eigenschaften polykristalliner CuInS_2 -Absorberschichten.

Kapitel 8 fasst schließlich die wichtigsten Ergebnisse der gesamten Arbeit zusammen.

Kapitel 2

CuInS₂ – Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften des Chalkopyrit-Halbleiters CuInS₂ gegeben. Kristall- und Bandstruktur werden dabei anhand von Untersuchungen an CuInS₂-Volumenkristallen vorgestellt. Weiterhin wird ein Überblick über Photolumineszenz-Untersuchungen gegeben, die bisher in der Literatur veröffentlicht wurden. Daraus resultierende Defektmodelle werden ebenfalls vorgestellt. Ein Überblick über die elektrischen Eigenschaften von CuInS₂-basierten Solarzellen schließt das Kapitel ab.

2.1 CuInS₂ – ein Chalkopyrithalbleiter

2.1.1 Kristallstruktur

Das natürliche Mineral Chalkopyrit (CuFeS₂ bzw. Kupferkies) gab Halbleitern, welche dieselbe Kristallstruktur besitzen, den Namen. Chalkopyrite kristallisieren in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$ [16] und gehören zu den ternären Verbindungshalbleitern [17]. Abbildung 2.1 zeigt die tetragonal raumzentrierte Chalkopyritstruktur des Halbleiters CuInS₂, der zur Gruppe der ternären I-III-VI₂-Verbindungen gehört.

Ausgehend von den Elementhalbleitern der vierten Hauptgruppe des Periodensystems — Silizium und Germanium — die in der Diamantstruktur kristallisieren, lassen sich mit Hilfe der Grimm-Sommerfeld'schen Regel [18] die I-III-VI₂-Verbindungen ableiten. Verschiebt man zwei fcc-Gitter gegeneinander um ein Viertel der Raumdiagonalen resultiert daraus die Diamantstruktur. Ersetzt man nun auf jedem fcc-Gitter das Element der vierten Hauptgruppe durch zwei Elemente, die im Periodensystem gleich weit von der vierten Hauptgruppe entfernt liegen und die in der Summe eine mittlere Valenzelektronenzahl von vier besitzen, gelangt man zu den bekannten binären III-V- oder II-VI-Halbleitern. Zur Chalkopyritstruktur gelangt man, indem man das Kation des II-VI-Halbleiters alternierend durch zwei Kationen ersetzt, die im Mittel zwei Va-

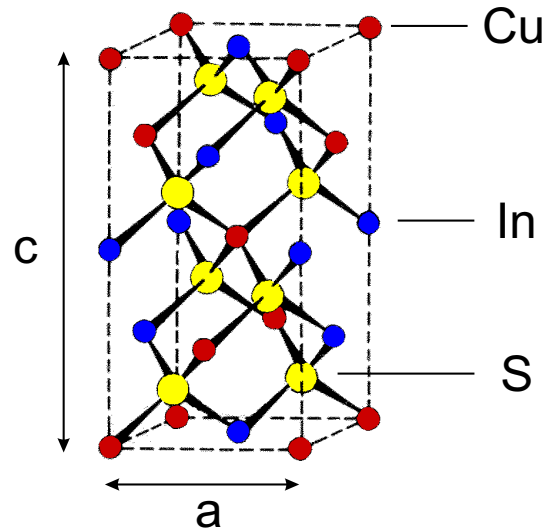


Abb. 2.1: Tetragonal raumzentrierte Kristallstruktur von CuInS₂, stellvertretend für andere Chalkopyrithalbleiter.

lenzelektronen besitzen. Analog kann bei den III-V-Halbleitern vorgegangen werden. Das Ergebnis sind Chalkopyrite der Summenformeln I-III-VI₂ und II-IV-V₂. Abbildung 2.2 zeigt diese Ableitung noch einmal schematisch.

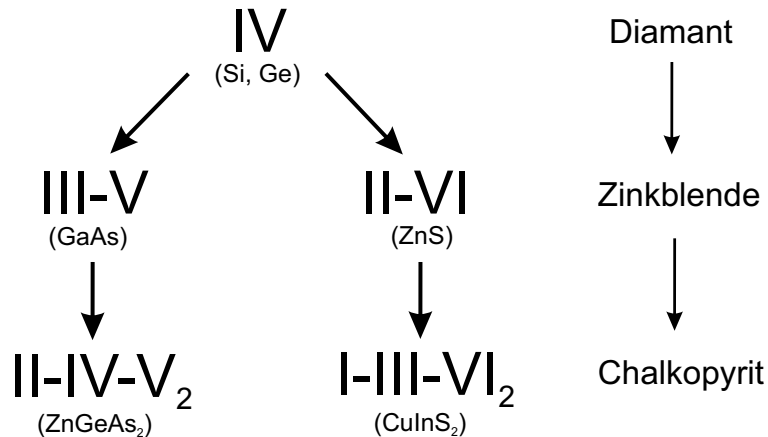


Abb. 2.2: Ableitung der ternären II-IV-V₂- und I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter aus ihren binären III-V- und II-VI-Analoga nach der Grimm-Sommerfeld'schen Regel [18].

Wie in der Diamantstruktur sind auch die Atome der II-VI- und I-III-VI₂-Verbindungen tetraedrisch koordiniert und vor allem die Atome der vierten Hauptgruppe geben durch Hybridisierung die räumliche Grundstruktur vor. sp³-Hybridorbitale bilden die Grundbausteine der kovalenten Bindungen der II-VI- und I-III-VI₂-Halbleiter mit zum Teil ionischem Charakter. Obwohl es sich bei den Chalkopyriten nicht um rein ionische Kristalle handelt, verwendet man den Begriff Kationen für die Bindungspartner mit geringerer Elektronendichte und Anionen für die Bindungspartner mit höherer Elektronendichte, die jeweils eigene Untergitter besetzen: das Kationen- bzw. Anionenuntergitter. Im Falle von CuInS₂ wird das Kationenuntergitter aus Cu- und In-Atomen und das Anionenuntergitter aus S-Atomen gebildet. Bei der Zinkblende-

struktur der binären II-VI-Analoga ist das Anion von vier gleichen Atomen umgeben. Im Gegensatz hierzu besteht das Kationenuntergitter der Chalkopyrite aus zwei unterschiedlichen Atomsorten A^I und B^{III} mit unterschiedlichen Atomradien und Elektronegativitäten (siehe Tab. 2.1). Bei Chalkopyritkristallen sind dabei die (021)-Ebenen

Tab. 2.1: Tabellenwerte für die Elektronegativität und Atomradien ausgewählter Elemente. Referenz: ¹ aus [19]; ² nach van Vechten und Phillips aus [16].

Element	Cu	In	Ga	S
Atomsorte	A^I	B^{III}	B^{III}	C^{VI}
Elektronegativität ¹	0,79	0,99	1,13	1,87
Atomradius ² (Å)	1,225	1,405	1,225	1,127

ausschließlich durch A^I - oder B^{III} -Atome besetzt. Jedes Anion C^{VI} ist von je zwei A^I - und B^{III} -Kationen umgeben, während jedes der Kationen wiederum tetraedrisch an vier C^{VI} -Anionen gebunden ist. Die Einheitszelle der Chalkopyrite ist gegenüber der Zinkblendestruktur verdoppelt, d.h. sie ist nicht mehr kubisch sondern tetragonal. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Kationen kann davon ausgegangen werden, dass die A^I - C^{VI} -Bindung stärker ist als die B^{III} - C^{VI} -Bindung, weil im ersten Fall sieben Elektronen und im zweiten Fall neun Elektronen auf vier Bindungen aufgeteilt werden müssen [20] (siehe Tab. 2.2).

Neben der verdoppelten Einheitszelle weist die Chalkopyritstruktur noch zwei weitere Besonderheiten aufgrund der im Vergleich zur Zinkblende geringeren Symmetrie auf. Das Verhältnis der beiden Kristallachsen c und a (vgl. Abb. 2.1) ist bei Chalkopyriten i.d.R. verschieden von zwei. Aus den unterschiedlichen Bindungslängen der A^I - C^{VI} - und B^{III} - C^{VI} -Bindung resultiert eine Verzerrung des Gitters in Richtung der c -Achse (tetragonale Verzerrung), die durch die Größe

$$\delta = 2 - \frac{c}{a} \quad (2.1)$$

beschrieben wird. Auch die Position des Anions weicht wegen der unterschiedlichen Bindungslängen von der Ideallage tetraedrischer Koordination ab, was sich in einer Verschiebung senkrecht zur c -Achse äußert. Die Anionenverschiebung berechnet sich zu:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{A-C}^2 - R_{B-C}^2}{a^2}, \quad (2.2)$$

wobei R_{A-C} und R_{B-C} die beiden Bindungslängen bezeichnen und a die Gitterkonstante. Für den Zinkblendekristall gilt $A = B$ und damit $u = 1/4$.

Neben den strukturellen Unterschieden zwischen Zinkblende und Chalkopyrit existieren auch elektronische, die sich auf die optischen Eigenschaften auswirken. Als Bandlückenanomalie [21] bezeichnet man den Effekt, dass die direkte Bandlücke der

I-III-VI₂-Halbleiter deutlich kleiner ist, als die der binären Analoga in Zinkblende-kristallen [16]. Auch hierfür ist die Ursache in der veränderten Atomposition und außerdem in einer anderen Valenzelektronenkonfiguration der Kationen der Chalkopyrite im Vergleich zur Zinkblende zu suchen. Die signifikant kleinere Bandlücke z.B. der ternären Cu-III-VI₂-Chalkopyrite im Vergleich zu den binären Analoga wird durch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Cu-3d-Valenzelektronen und den Valenzelektronen der p-Schale der Elemente der VI. Hauptgruppe (z.B. S oder Se) erklärt [22], [23].

Die gerade diskutierten strukturellen Parameter sind für CuInS₂ und einige weitere A^IB^{III}C^{VI}-Einkristalle in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass die

Tab. 2.2: Tabellenwerte für die Gitterkonstanten a und c , die Bindungslängen R_{A-C} und R_{B-C} , die tetragonale Verzerrung δ und die Anionenverschiebung u für ausgewählte Einkristalle der A^IB^{III}C^{VI}-Chalkopyrite bei Raumtemperatur nach [16] und [19]. ^a berechnet, ^b gemessen.

A ^I B ^{III} C ^{VI}	a (Å)	c (Å)	R_{A-C} (Å)	R_{B-C} (Å)	δ (Å)	u
CuInS ₂	5,528	11,13295	2,339 ^a	2,460 ^a	-0,0158	0,2309
			2,335(1) ^b	2,464(1) ^b		0,2297(4)
CuGaS ₂	5,34741	10,47429	2,296 ^a	2,303 ^a	0,0412	0,2489
			2,313(1) ^b	2,288(1) ^b		0,2461(4)
CuInSe ₂	5,78	11,62	2,456 ^a	2,561 ^a	-0,01038	0,2342
CuGaSe ₂	5,6159	11,0182	2,461 ^a	2,461 ^a	0,03803	0,25

Einheitszelle von CuInS₂ leicht gestreckt ist ($\delta < 0$) und im Falle der Anionenverschiebung das S-Atom in Richtung der Cu-Atome ausgelenkt wird ($u < 1/4$). Dies gilt analog für CuInSe₂, den zweiten Vertreter der I-III-VI₂-Halbleiter mit Cu und In als Konstituenten [16]. Da das c/a -Verhältnis sowohl bei CuInS₂ als auch bei CuInSe₂ sehr nahe an zwei liegt, ist die tetragonale Verzerrung δ hier sehr klein und auch kleiner als bei anderen I-III-VI₂-Halbleitern [16], [19].

2.1.2 Strukturvarianten

Für den Chalkopyrithalbleiter CuInS₂ existieren neben der Chalkopyritordnung als Grundstruktur weitere Strukturvarianten, die sich durch unterschiedliche periodische Anordnung der Atome der I. und III. Gruppe im Kationenuntergitter ableiten lassen. Die wichtigsten Strukturvarianten sind die CuAu-, die CuPt- und die Sphaleritordnung, die auch Zinkblende genannt wird. Bei der CuAu-Ordnung kommt es zu einer Umordnung des Kationenuntergitters in der Art, dass Cu- und In-Atome in Richtung der c-Achse des Kristalls alternierende Ebenen bilden. Abbildung 2.3 zeigt die CuAu-Ordnung im Vergleich zur Chalkopyritstruktur. Im Gegensatz zur Chalkopyrit- und CuAu-Ordnung wird bei der Zinkbelndestruktur das Kationenuntergitter statistisch von Cu- und In-Atomen besetzt. Die Raumgruppen der genannten Strukturvarianten

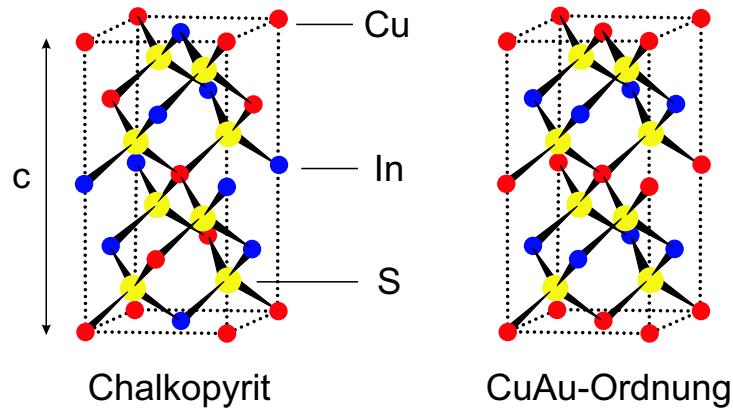


Abb. 2.3: Strukturvarianten Chalkopyrit- und CuAu-Ordnung für CuInS₂.

im System CuInS₂ sind in Tab. 2.3 zusammengestellt.

Tab. 2.3: Raumgruppen der wichtigsten Strukturvarianten des CuInS₂-Systems [24], [25].

Polytyp	Chalkopyrit	CuAu	CuPt	Sphalerit/Zinkblende
Raumgruppe	<i>I</i> 42d	<i>P</i> 42m	<i>R</i> 3m	<i>F</i> 43m

Für das quarternäre Mischsystem Cu(In,Ga)S₂ existieren Untersuchungen, bei denen der Anteil der koexistierenden Phasen in Abhängigkeit vom Ga- bzw. In-Anteil untersucht wurde. Hierbei zeigte sich, dass in weiten Teilen des Mischsystems Chalkopyrit- und CuAu-Ordnung gleichzeitig auftreten [12], [26] und [27]. Dabei ist für reines CuInS₂ der Anteil der CuAu-Ordnung mit etwa 21% maximal und nimmt mit steigendem Ga-Anteil ab. Ab einem Ga-Anteil von über 50% ist die CuAu-Ordnung im Mischsystem Cu(In,Ga)S₂ nicht mehr nachweisbar [28]. Auch reines CuGaS₂ kristallisiert ausschließlich in der hochgeordneten Chalkopyritphase [29].

Ob und wie mehrere Phasen in einer Verbindung koexistieren, hängt stark von deren Bildungsenergien ab, die in Tabelle 2.4 dargestellt sind. Mit Hilfe der Dichte-

Tab. 2.4: Bildungsenergien der CuAu-, CuPt- und Sphaleritordnung relativ zur Chalkopyritordnung für CuInS₂, CuInSe₂ und CuGaSe₂ nach [30], [31] und [32]. * gemessen bei 980 °C nach [33].

Bildungsenergie (meV/Atom)	CuAu	CuPt	Sphalerit	Chalkopyrit
CuInS ₂	+2	+65	+166*	0
CuInSe ₂	+2	+53	-	0
CuGaSe ₂	+9	+63	-	0

funktionaltheorie wurden Berechnungen der Bildungsenergie der CuAu- bzw. der CuPt-Ordnung bezüglich der Chalkopyritordnung für CuInS₂, CuInSe₂ und CuGaSe₂ durchgeführt [30], [31]. Die Werte in Tab. 2.4 sind so zu interpretieren, dass die Chalkopyritordnung immer die energetisch günstigste Kristallstruktur darstellt. Aufgrund des

nur sehr geringen Unterschieds von 2 meV/Atom zwischen Chalkopyrit- und CuAu-Ordnung beim CuInS₂ lässt sich die experimentell nachgewiesene Koexistenz beider Phasen verstehen.

2.1.3 Bandstruktur

2.1.3.1 Bandstruktur unverspannter Kristalle

Nicht nur in der Kristallstruktur sondern auch in der damit verknüpften Bandstruktur weisen Zinkblende- und Chalkopyritthalbleiter deutliche Ähnlichkeiten auf. So basieren die chemischen Bindungen sowohl in der kubischen Zinkblende- als auch in der tetragonalen Chalkopyritstruktur hauptsächlich auf sp³-Hybridisierungen. Die Elementarzelle der I-III-VI₂-Chalkopyrite enthält acht Atome (Cu₂-III₂-VI₄) während die der binären Analoga zwei enthält. Deshalb ist das Volumen der Chalkopyrit-Brillouinzone viermal kleiner [23]. Wegen der Symmetrieverhältnisse von Zinkblende- und Chalkopyritgitter kommt es zu Übereinstimmungen bei Symmetriepunkten beider Brillouin-zonen. Als direkte Folge daraus lässt sich die Bandstruktur der Chalkopyritthalbleiter näherungsweise aus der der Zinkblendeverbindungen ermitteln.

Einen Ansatz zur Ableitung der Bandstruktur der Chalkopyrite bietet das quasi-kubische Modell Hopfields für hexagonale Kristalle [34], welches von Rowe und Shay [35] für Chalkopyrite erweitert wurde. Hierbei wird die Valenzbandstruktur der Chalkopyrite von der der Zinkblendestruktur abgeleitet. Die strukturellen Unterschiede zwischen Zinkblende und Chalkopyrit, wie die Verdopplung der Elementarzelle, die tetragonale Verzerrung und die Anionenverschiebung sowie deren Einflüsse auf die Valenzbandstruktur werden berücksichtigt. Die im Folgenden für die Bänder verwendete Bezeichnung Γ_x gibt die Symmetrie der Wellenfunktionen an und resultiert aus der Gruppentheorie. In Abbildung 2.4 ist in einem Bänderschema der Übergang von der Zinkblende- zur Chalkopyritstruktur skizziert. Zinkblendehalbleiter besitzen danach ein s-artiges Γ_1 -Leitungsband und ein p-artiges, dreifach entartetes Γ_{15} -Valenzband

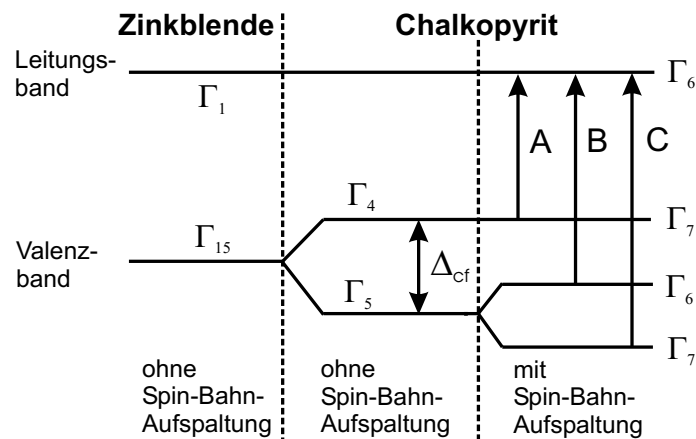


Abb. 2.4: Vergleich der Bänderschemata für Zinkblende- und Chalkopyritthalbleiter am Γ -Punkt.

(ohne Spin-Bahn-Aufspaltung). Die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} und die Spin-Bahn-Wechselwirkung heben diese Valenzbandentartung beim Übergang zum Chalkopyrit auf. Das unterste Leitungsband der Chalkopyrite ändert unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung seine Symmetrie von Γ_1 zu Γ_6 . Seine energetische Lage bleibt jedoch unverändert. Die direkten optischen Übergänge von den einzelnen Valenzbändern ins Leitungsband und umgekehrt werden in der Literatur in der Reihenfolge wachsender Energie mit A, B und C bezeichnet.

2.1.3.2 Bandstruktur bei Verspannung

Da sich ein wesentlicher Teil dieser Arbeit mit dem Einfluss von Verspannungen auf die optischen Eigenschaften von CuInS₂ beschäftigt, soll an dieser Stelle qualitativ der Einfluss auf die Valenzbänder diskutiert werden. Eine quantitative Betrachtung wird in Kapitel 7 (S. 69 ff.) vorgestellt.

Obwohl man in der Lage ist, CuInS₂-Schichten von hoher elektronischer Qualität herzustellen, die als Absorber in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden [36], existierten zu Beginn dieser Arbeit¹ für dieses Material keine Untersuchungen über den Einfluss von Verspannungen auf die optischen Eigenschaften und insbesondere die exzitonischen Übergangsenergien. Für epitaktische Schichten aus Cu-III-VI₂ (III=Al, Ga und VI=S, Se) auf GaAs- und GaP-Substraten verschiedener Orientierungen wurden Gitterkonstanten und Exzitonenergien als Funktion der Schichtdicke untersucht [39], [40]. Für Einkristalle bzw. verspannte und unverspannte Epitaxieschichten aus CuInSe₂ und CuGaSe₂ wurde bislang nur die absolute Lage der Bandlücke als Funktion der Temperatur untersucht [41]. Shirakata und Mitarbeiter [42], [43] haben im Rahmen einer semi-empirischen Tight-Binding-Methode die p-d-Hybridisierung bei der Bandstrukturberechnung von I-III-VI₂-Halbleitern berücksichtigt und für CuGaSe₂ die Energien für Leitungs- und Valenzband als Funktion biaxialer Verspannung berechnet [44]. Hierbei führt Zugspannung zu einer Verringerung der Bandlücke.

Im System der II-VI-, III-V- bzw. II-IV-V₂-Halbleiter wurden die Zusammenhänge zwischen Gitterfehlانpassung und temperaturinduzierter Verspannung quantitativ in der Theorie [45–47] und im Experiment [48–51] untersucht. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass auch im unverspannten Fall bei Wurtzit- oder Chalkopyrit-Halbleitern die drei Valenzbänder am Γ -Punkt nicht entartet sind, sondern aufgrund der Verformung der Elementarzelle und der infolgedessen gestörten Symmetrie das Valenzband der schweren und das der leichten Löcher aufgespalten sind. In kubischen Kristallen mit Zinkblendestruktur sind die Valenzbänder der schweren und der leichten Löcher entartet und spalten erst bei Verspannung auf. Deshalb ist ein unverspannter Wurtzit- oder Chalkopyritkristall einem verspannten Zinkblendekristall sehr

¹Aktuell existiert eine Publikation von Theodoropoulou und Mitarbeitern [37] über Verspannungen in CuIn_{1-x}Ga_xS₂-Solarzellen, die gleichzeitig mit den aus dieser Arbeit resultierenden Ergebnissen zu Verspannungen in polykristallinen CuInS₂-Schichten [38] veröffentlicht wurde.

ähnlich [46]. Setzt man einen Wurtzit- oder Chalkopyrithalbleiter unter Spannung, wird die Aufspaltung der Valenzbänder entweder wachsen oder kleiner werden, je nach dem ob die Verspannung tensil (Zug) oder kompressiv (Druck) ist.

2.1.4 Hetero-Epitaxie von CuInS₂ auf Si

Als Epitaxie wird das Wachstum einer einkristallinen Schicht auf einem einkristallinen Substrat bezeichnet. Die Orientierung des Substrates wird beibehalten. Besteht die epitaktische Schicht aus dem gleichen Material wie das Substrat, spricht man von Homo-Epitaxie. Unter dieser Bedingung wird die Abscheidung epitaktischer CuInS₂-Schichten auf einkristallinen Si-Substraten als Hetero-Epitaxie bezeichnet.

Da das Substratmaterial sowohl die Orientierung als auch die Gitterkonstante der wachsenden epitaktischen Schicht vorgibt, sollten Substrat- und Schichtmaterial in der Kristallstruktur ähnlich sein. Darüber hinaus sollte der Unterschied der Gitterkonstanten möglichst klein sein, da mechanische Verspannungen zwischen Substrat und Schicht die Epitaxie behindern können. All diese Voraussetzungen sind beim Epitaxiesystem CIS/Si hervorragend erfüllt, was in Abb. 2.5 deutlich wird. Aufgrund der sehr geringen

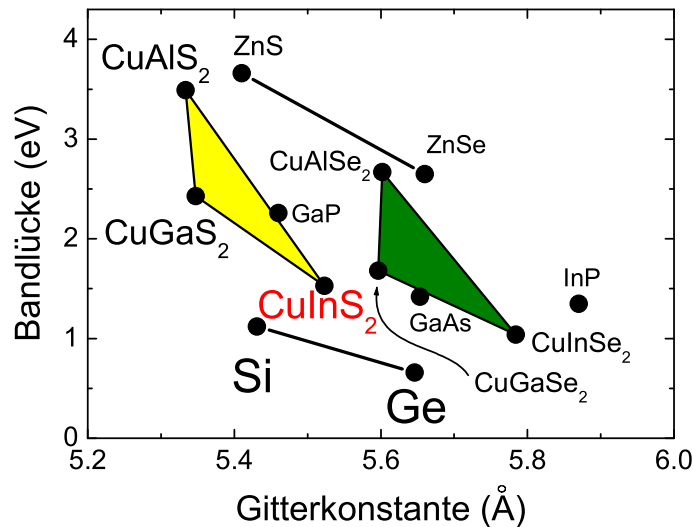


Abb. 2.5: Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante für ausgewählte Chalkopyrite und andere industriell wichtige Halbleiter.

Gitterfehlanpassung zwischen CIS und Si sollte es möglich sein, einkristalline CIS-Schichten auf Si-Substraten abzuschneiden. Durch Variation des Ga- bzw. In-Anteils im Mischsystem Cu(In,Ga)S₂ kann man nicht nur die direkte Bandlücke des Halbleiters über einen weiten Bereich verschieben sondern auch gitterangepasstes Wachstum auf Si realisieren [12]. Der Grad der Gitterfehlanpassung f (engl.: lattice mismatch) berechnet sich wie folgt [52]:

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Schicht}}}{a_{\text{Schicht}}} \quad (2.3)$$

Für negative Werte von f kann die epitaktische Schicht senkrecht zur Wachstumsrichtung kompressiv (druck-) verspannt aufwachsen, während für positive f mit tensiler Verspannung (Zugverspannung) gerechnet werden muss. Entsprechend den Werten der Gitterkonstanten in Tabelle 2.5 ist für das System CuInS₂/Si mit einer Gitterfehlanpassung von $f = -1,76\%$ zu rechnen.

Tab. 2.5: Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten von CuInS₂ und Si bei Raumtemperatur nach [16], [25] und [53].

Halbleiter	Struktur	a (Å)	c (Å)	α_a ($10^{-6} K^{-1}$)	α_c ($10^{-6} K^{-1}$)
CuInS ₂	Chalkopyrit	5,528	11,13295	11,4	9,3
Si	Diamant	5,4307	a = c	2,56	$\alpha_a = \alpha_c$

Im Allgemeinen wächst die Schicht an der Grenzfläche zum Substrat zunächst mit der Gitterkonstanten des Substrats auf, was als pseudomorphes Wachstum bezeichnet wird und zu einer mechanischen Verspannung der Schicht führt. Ab einer kritischen Schichtdicke ist die elastische Energie der Schicht groß genug, um Versetzungen zu bilden und auf diese Weise zu relaxieren. Unabhängig davon, ob eine epitaktische Schicht verspannungsfrei aufwächst oder die Gitterfehlanpassung über Versetzungen oder Defekte relaxiert, können nach dem Abkühlen von der Wachstumstemperatur auf Raumtemperatur erneut mechanische Verspannungen auftreten. Diese werden durch die möglicherweise unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht hervorgerufen. Im Epitaxiesystem CIS/Si ist aufgrund des etwa vierfach größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CuInS₂ gegenüber Si (vergleiche Tab. 2.5) mit einer tensilen Verspannung der CIS-Schicht senkrecht zur Wachstumsrichtung zu rechnen. Im Vergleich zur Gitterfehlanpassung wird die thermisch induzierte Verspannung mit wachsender Schichtdicke der Beitrag sein, der den Verspannungszustand des Hetero-Epitaxiesystems bestimmt [44].

So wie die Wahl des Substrates die Gitterfehlanpassung und die thermisch induzierte Verspannung des Systems beeinflusst, wird bei der Hetero-Epitaxie auch die Morphologie und das Kristallwachstum der epitaktischen Schicht durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt. Abhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen den Atomen des Substrats und der epitaktischen Schicht treten verschiedene Wachstumsmodi auf [54]. Lagenwachstum — auch Frank-van-der-Merwe-Wachstum genannt — findet man vorzugsweise in der Homo-Epitaxie und es entstehen gewöhnlich sehr glatte Schichten. Im Gegensatz dazu ist beim Inselwachstum — was auch als Vollmer-Weber-Wachstum [55] bezeichnet wird und bei der Hetero-Epitaxie von CIS auf Si auftritt — die Wechselwirkung zwischen benachbarten, adsorbierten Atomen der Schicht größer als zwischen Substrat- und Schichtatomen (Adhäsion < Kohäsion). Inselwachstum zeigt im Vergleich zum Lagenwachstum eine größere Rauigkeit, weil von Anfang an dreidimensionale Inseln gebildet werden.

2.2 Photolumineszenz an CuInS₂

2.2.1 Stand der Forschung

In den vergangenen drei Jahrzehnten sind zahlreiche Arbeiten über die optischen Eigenschaften von CuInS₂ veröffentlicht worden. Dabei wurden sowohl Untersuchungen an Einkristallen als auch an epitaktischen und polykristallinen Schichten durchgeführt. Im ersten Teil dieses Abschnitts werden einige wichtige Arbeiten, die sich mit der Charakterisierung von CIS-Einkristallen beschäftigen, vorgestellt. Anschließend werden Untersuchungen an polykristallinen CIS-Schichten bzw. Solarzellen diskutiert.

Weil beim CIS auch das technologisch interessante Solarzellenmaterial optische Übergänge exzitonischen Ursprungs zeigt, ist dieses Material für optische Untersuchungen besonders interessant. Im Vergleich dazu zeigt im Se-System der Kupfer-Chalkopyrite nur Cu-reiches Material exzitonische Emissionen. Bei Photolumineszenzuntersuchungen an In-reichem Solarzellenmaterial aus Cu(In,Ga)Se₂ konnten nur Emissionen tiefer Störstellen beobachtet werden [56]. Erklärt wird dieses Phänomen durch hochkompensiertes Halbleitermaterial, in dem eine sehr große Defektdichte zu Potentialfluktuationen mit Bandverbiegungen führt [25], [44] und [57]. Untersuchungen an epitaktischem Cu(In,Ga)Se₂ zeigten ähnliche Ergebnisse [41], [58]. Dieser Unterschied zwischen Cu- und In-reichem (bzw. Ga-reichem) Material scheint im gesamten Se-System aufzutreten, da reines CuGaSe₂ vergleichbare Merkmale aufweist [59–61].

2.2.1.1 CuInS₂-Einkristalle

In CuInS₂-Einkristallen wurden Exzitonen erstmals 1971 von Tell und Mitarbeitern [62] beobachtet. Hierbei wurden bei einer Temperatur von 2 K fünf exzitonische Emissionen zwischen 1,517 und 1,535 eV beobachtet.

Die ausführlichsten Arbeiten zur optischen Charakterisierung von CIS stammen von Binsma und Mitarbeitern [15], [63]. Dabei wurde an Einkristallen intensiv der Einfluss von Stöchiometrieabweichungen auf deren optische Eigenschaften mittels Photolumineszenz (PL) untersucht. Die Kristalle wurden dazu nach dem Wachstum in Cu- bzw. In-haltiger Atmosphäre getempert. Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeiten ist, dass die daraus resultierende Abweichung von der Stöchiometrie die Charakteristik der Photolumineszenzspektren beeinflusst. Abbildung 2.6 zeigt typische PL-Spektren, gemessen an Cu- bzw. In-reichen CIS-Einkristallen bei 4,2 K. Alle getemperten Kristalle zeigen fingerprintartig die beiden breiten Emissionsbanden — 1,36 und 1,39 eV für Cu-reiche Proben sowie 1,41 und 1,44 eV für In-reiche. In beiden Fällen ist der Abstand zwischen den charakteristischen breiten Emissionen gleich. Die Spektren für Cu- bzw. In-reiches Material scheinen lediglich um 50 meV gegeneinander verschoben. Exzitonische Emissionen (in Abb. 2.6 nicht dargestellt) treten sowohl bei Cu- als auch bei In-reichen Proben auf. Ihre energetische Position bleibt von jedoch unverändert, was

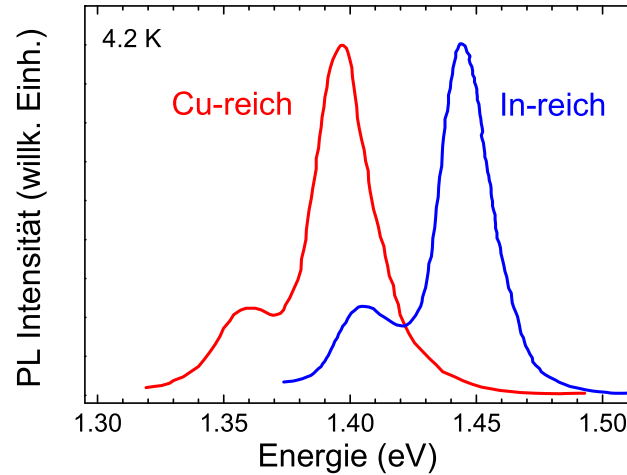


Abb. 2.6: PL von Cu- bzw. In-reichen CuInS₂-Einkristallen, gemessen von Binsma und Mitarbeitern [15].

darauf hindeutet, dass die Bandlücke unabhängig von der Zusammensetzung ist. Die charakteristischen Linien bei 1,36 bis 1,44 eV werden defektkorrelierten Übergängen zugeordnet. Die Verschiebung der Übergangsenergien wird mit Veränderungen in der Art und in der Konzentration der beteiligten Defekte erklärt.

Angelov und Kollegen [64] stellen keine kontinuierliche Änderung der PL in Abhängigkeit vom [Cu]/[In]-Verhältnis in CuInS₂-Einkristallen fest. Lediglich die Linienbreite eines von zwei Wannier-Exzitonen ändert sich im Photoreflexionsspektrum mit dem [Cu]/[In]-Verhältnis.

Wakita und Mitarbeiter [65] untersuchten die Temperaturabhängigkeit mehrerer gebundener Exzitonen in CIS-Einkristallen mittels zeitaufgelöster PL. Die Anpassung der Spektren ergab Bindungsenergien der Exzitonen von 5 bis 15 meV. Diese liegen jedoch unter dem Wert von 20 meV, der verbreitet in der Literatur verwendet wird und von Binsma und Mitarbeitern [63] stammt. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke wurde an exzitonischen Übergängen von CIS-Einkristallen mit Photoreflexion (PR) und PL von Shirakata und Miyake [66] untersucht. Die Linienbreite der exzitonischen Übergänge in den PR-Spektren war mit 1,6 meV bei Temperaturen um 8 K kleiner als bei früheren Messungen [67–69]. Nur Yakushev und Mitarbeiter [70] haben PL-Spektren veröffentlicht, bei denen die Linienbreite einzelner gebundener Exzitonen mit 0,5 meV noch geringer war. Nur sehr gute Kristalle erreichen solche Werte.

Der Ursprung von breiten Emissionsbanden mit Übergangsenergien etwa 600 meV kleiner als die Bandlücke wurde von Krustok und Mitarbeitern [71] an CuInS₂- und CuGaSe₂-Einkristallen untersucht. Diese tiefe Lumineszenz zwischen Donator-Akzeptor-Paaren resultiert danach aus verschiedenen Bändern von Defekten innerhalb der Bandlücke. Das Auftreten der einzelnen Defektbänder ist demnach abhängig vom Grad der Kompensation des Halbleiters.

2.2.1.2 Polykristallines CuInS₂

Töpper und Mitarbeiter [72] untersuchten den Einfluss verschiedener Nachbehandlungen, wie Tempern in Wasserstoff- oder Sauerstoff-Atmosphäre auf die PL von dünnen polykristallinen CIS-Schichten und -Solarzellen. Danach führt das Tempern in Sauerstoff und Luft nicht zu signifikanten Änderungen in den entsprechenden PL-Spektren. Das Tempern in Wasserstoff-Atmosphäre dagegen ändert die PL-Spektren drastisch. Hierbei wächst die Intensität eines Peaks bei 1,445 eV um mehr als den Faktor 100 an, während alle anderen Übergänge unverändert bleiben. Anschließendes Tempern in Sauerstoff oder Luft verringert die Intensität dieses Peaks wieder.

Mittels Elektrofotolumineszenz [73] und Raman-Spektroskopie [74–76] wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die optischen Eigenschaften von polykristallinen CuInS₂-Solarzellen untersucht. Hierbei wurden vor allem Parameter wie das [Cu]/[In]-Verhältnis und die Sulfurisierungstemperatur bzw. -zeit betrachtet. Rudigier und Mitarbeiter [77], [78] haben außerdem einen Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften dieser Dünnschichtsolarzellen und dem Erscheinungsbild von Raman- bzw. PL-Spektren hergestellt. Der Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung und der PL ist in Abb. 2.7 dargestellt. Danach gibt das Verhältnis von exzitonischer (Peak #3) zu defekt-korrelierter PL (Peaks #1 und #2) Aufschluss über die Güte der Solarzellen. Raman- in Verbindung mit PL-Spektroskopie wurde auch dazu verwendet das

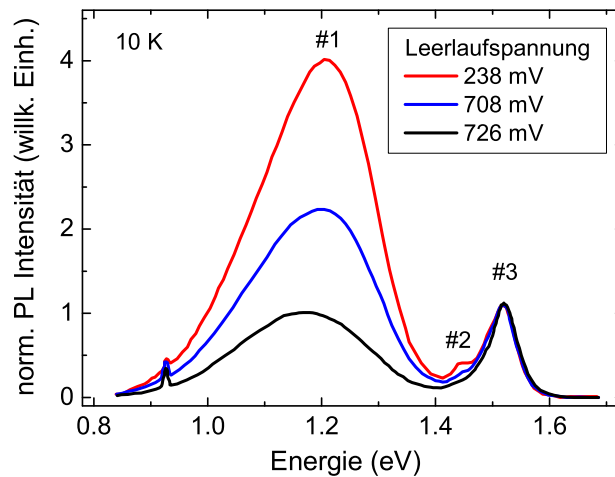


Abb. 2.7: PL von polykristallinen CuInS₂-Solarzellen in Abhängigkeit von der Leerlaufspannung [78]. Alle Spektren sind auf Peak #3 bei 1,53 eV normiert.

Auftreten der metastabilen CuAu-Ordnung in polykristallinen CIS-Proben zu evaluieren [79].

Außerdem existieren Untersuchungen zur optischen und strukturellen Charakterisierung von polykristallinen CuInS₂-Schichten auf flexiblen Kupferfolien, die gleichzeitig als Substrat und Rückkontakt dienen [80] sowie von polykristallinen Schichten, her-

gestellt mittels Elektrodeposition bzw. Sulfurisierung [81]. Alle Proben zeigten dabei sowohl exzitonische als auch defekt-korrelierte Lumineszenz.

2.2.2 Eigendefekte in CuInS₂

Wie bei vielen anderen ternären Halbleitern werden die elektrischen Eigenschaften von CuInS₂ wesentlich durch das Auftreten verschiedener Eigendefekte bestimmt. Elementhalbleiter wie Si und Ge sowie zahlreiche III-V-Halbleiter lassen sich gezielt mit Fremdatomen dotieren. Unter den Chalkopyriten gibt es Verbindungen, die sich nur schwer sowohl p- als auch n-leitend dotieren lassen und eine ausgeprägte Tendenz zur Selbstkompensation mit intrinsischen Defekten aufweisen. Für CuInS₂-Kristalle wird in der Literatur sowohl von p- als auch von n-Leitung berichtet [15], [82]. Wachstumsbedingungen mit S-Überschuss führen zu p-Leitung [83] und unter In-Überschuss wurde n-Leitung festgestellt [84]. Welch große Rolle die exakte Kontrolle der Komposition beim Wachstum von Halbleiterkristallen spielt, zeigt die Tatsache, dass schon Abweichungen von der Stöchiometrie von weniger als 0,1 at.% Eigendefektdichten in der Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} und größer zur Folge haben [85].

Die einfachsten Defekte sind die so genannten Punktdefekte, von denen in ternären Verbindungen prinzipiell 12 verschiedene möglich sind. Für CuInS₂ sind dies die drei Leerstellen (engl.: vacancies) V_{Cu} , V_{In} und V_S . Weiterhin können die verschiedenen Atome Zwischengitterplätze (engl.: interstitials) besetzen (Cu_i , In_i , S_i). Und schließlich bleiben noch sechs Möglichkeiten übrig, dass ein Atom den Gitterplatz eines anderen besetzt (Cu_{In} , Cu_S , In_{Cu} , In_S , S_{Cu} und S_{In}). Man spricht dann von Fehlbesetzungen (engl.: antisites). Wegen ihrer hohen Bildungsenergie ist das Auftreten der vier Fehlbesetzungen Cu_S , In_S , S_{Cu} und S_{In} unwahrscheinlich [85], [25]. Eine erhöhte Wahrscheinlichkeit besteht dagegen für die Bildung der verschiedenen Leerstellen und der Fehlbesetzungen der Metallatome untereinander. Damit bleiben von den theoretisch sechs möglichen praktisch nur noch zwei Fehlbesetzungen übrig. Tabelle 2.6 gibt eine Übersicht über die wahrscheinlichsten Punktdefekte in CIS und deren erwarteten elektrischen Charakter als Donator oder Akzeptor. Sehr häufig treten in CuInS₂ gleich-

Tab. 2.6: Wahrscheinlichste intrinsische Punktdefekte in I-III-VI₂-Halbleitern am Beispiel von CuInS₂ [85].

	Leerstellen			Zwischengitterplätze			Fehlbesetzungen	
Punktdefekt	V_{Cu}	V_{In}	V_S	Cu_i	In_i	S_i	Cu_{In}	In_{Cu}
Donator/Akzeptor	A	A	D	D	D	A	A	A

zeitig Donator- und Akzeptordefekte auf und führen zu einem kompensierten Halbleiter. Neben den gerade besprochenen Punktdefekten müssen jedoch auch Komplexe aus verschiedenen Defekten berücksichtigt werden, um das elektrische Verhalten von

Chalkopyriten zu verstehen [85], [86]. Theoretische Rechnungen zeigen, dass z.B. für Cu(In,Ga)Se₂ Defektkomplexe wie $2V_{Cu}^- + III_{Cu}^{2+}$ oder $(V_{Se} - V_{Cu})$ zu erwarten sind [87].

Die Identifikation der Defekte in Verbindung mit der Bestimmung der energetischen Position innerhalb der Bandlücke erweist sich als schwierig und ist nicht immer eindeutig. Das Auftreten bestimmter Defekte und ihre energetische Position ist stark von den Verfahren zur Herstellung und den verwendeten Parametern sowie von der Sensitivität der Untersuchungsmethoden abhängig.

2.2.3 Defektmodelle in der Literatur

Die Auswahl der im Folgenden vorgestellten Defektmodelle für CuInS₂ ist nicht vollständig. Vielmehr werden stellvertretend für alle anderen Arbeiten zwei Modelle detailliert vorgestellt. Die Arbeit von Binsma und Mitarbeitern [15] stellt dabei die Referenz für Untersuchungen an CIS-Einkristallen dar. Für polykristallines Material wurde die Arbeit von Töpper und Mitarbeitern [72] ausgewählt. Eine Übersicht über weitere in der Literatur veröffentlichte Defekte in CuInS₂ wird in Tab. 2.7 gegeben.

Binsma und Mitarbeiter [15] temperten CIS-Einkristalle mehrere Tage bei 750 °C in kupfer- bzw. indiumhaltiger Atmosphäre. Die daraus resultierenden n-leitenden Kristalle wurden mit Hilfe von temperatur- und leistungsabhängigen PL-Messungen optisch charakterisiert. Abbildung 2.8 zeigt schematisch das für Cu- bzw. In-reiches Material abgeleitete Defektmodell. Unabhängig vom Tempervorgang konnten sowohl in

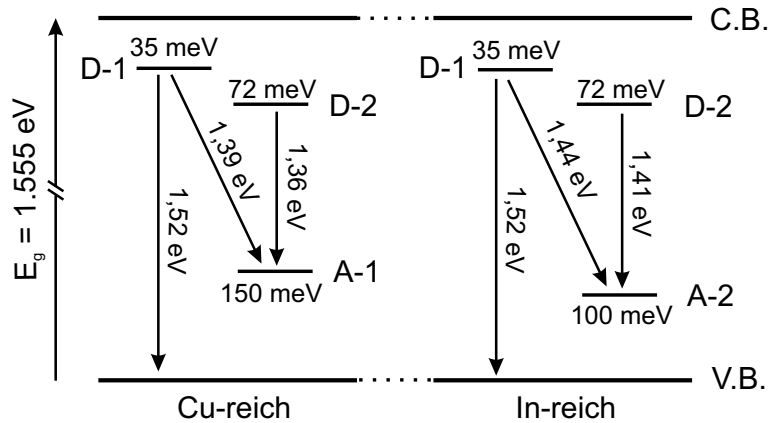


Abb. 2.8: Defektmodell für CuInS₂-Einkristalle nach Binsma und Mitarbeitern [15]. V.B. = Valenzband, C.B. = Leitungsband, E_g = Bandlücke.

Cu-reichem als auch in In-reichem Material zwei Donator-Akzeptor-Übergänge und ein Band-Störstellen-Übergang identifiziert werden. Daraus resultieren zwei Donatorzustände (D-1 und D-2) 35 und 72 meV unterhalb der Leitungsbandkante. Eine defektchemische Zuordnung dieser Störstellen konnte zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht vorgenommen werden. Neben den zwei Donatoren wurde für Cu-reiches bzw. In-reiches Material noch jeweils ein weiterer Akzeptor (A-1 bzw. A-2) beobachtet. In Cu-reichem CIS liegt dieser 150 meV oberhalb der Valenzbandkante und wurde als

Indium-Leerstelle (V_{In}) oder als Kupferatom auf einem In-Gitterplatz (Cu_{In}) identifiziert. Der Akzeptor in In-reichem Material resultiert laut Binsma und Mitarbeitern [15] aus einer Kupfer-Leerstelle (V_{Cu}) und befindet sich 100 meV oberhalb der Valenzbandkante. Dieser Akzeptor wurde auch von Ueng und Hwang [85], [88] in undotiertem aber auch in phosphor- und zinkdotiertem CIS nachgewiesen und ebenfalls als Kupfer-Leerstelle identifiziert. Weitere Hinweise auf diesen Defekt findet man in [89], [90] und [91]. Die bereits von Binsma und Mitarbeitern [15] beobachteten aber nicht defektchemisch identifizierten Donatoren D-1 und D-2 wurden schließlich von Ueng und Hwang [85], [88] einer Schwefel-Leerstelle (V_S) bzw. einem In-Atom auf einem Zwischengitterplatz (In_i) zugeordnet. Ueng und Hwang [85], [88] finden noch einen weiteren flachen Donator 145 meV unterhalb des Leitungsbandes, der einem Indiumatom auf einem Cu-Gitterplatz (In_{Cu}) zugeordnet wurde.

Das Defektmodell von Töpfer und Mitarbeitern [72] resultiert aus PL-Untersuchungen an polykristallinen CIS-Schichten und -Solarzellen die in Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Atmosphäre getempert wurden. Es postuliert einen flachen Donator und einen flachen Akzeptor, die einen Donator-Akzeptor-Übergang mit einer Energie von 1,44 eV hervorrufen. Der Donator liegt mit 43 meV unterhalb der Leitungsbandkante etwa 8 meV tiefer, als der mit 35 meV von anderen Autoren beobachtete [15], [85], [88] und [92]. Übereinstimmend wird dieser Defekt als Schwefel-Leerstelle (V_S) identifiziert (siehe Tab. 2.7). Der zweite von Töpfer und Mitarbeitern [72] identifizierte Defekt ist

Tab. 2.7: Ionisierungsenergien von Donatoren und Akzeptoren für CuInS₂. BAS = Brewsterwinkel-Spektroskopie, PL = Photolumineszenz, E_V = Oberkante Valenzband.

Ionisierungsenergie (meV)	Donator/Akzeptor	Defekt	Methode	Referenz
35	Donator	V_S	PL	[15], [84], [85], [88] [90], [92], [93], [94]
43	Donator	V_S	PL	[72]
70/72	Donator	In_i	PL	[85], [88], [92]/ [15], [93], [94]
110	Donator	In_{Cu}	BAS	[92]
145	Donator	In_{Cu}	PL	[85], [88]
15	Akzeptor	S_i	BAS	[92]
20	Akzeptor	P_S	PL	[88]
70/80	Akzeptor	V_{Cu}	PL/BAS	[72]/ [92]
100	Akzeptor	V_{Cu}	PL	[15], [85], [88] [89], [90], [91]
150	Akzeptor	V_{In} oder Cu_{In}	PL	[15], [83], [93] [94], [95]
170-180	Akzeptor	S_i	BAS	[92]
$E_V + 350$	tiefe Störstelle	?	BAS	[92]
$E_V + 625$	tiefe Störstelle	?	BAS	[92]

ein Akzeptor und wird einer Kupfer-Leerstelle (V_{Cu}) zugeschrieben. Er besitzt eine Ionisierungsenergie von 70 meV.

Mit Hilfe der Brewsterwinkel-Spektroskopie (BAS engl.: Brewster-angle spectroscopy) wurden von Lewerenz und Dietz [92] neben den bereits bekannten flachen Donatoren 35 bzw. 70 meV unterhalb des Leitungsbandes weitere, vor allem tiefe Defektniveaus, nachgewiesen. Sie fanden u.a. zwei tiefe Störstellen in CIS-Einkristallen, die sich 350 bzw. 625 meV oberhalb der Valenzbandkante befinden, konnten diese jedoch defektchemisch nicht zuordnen. Der Akzeptor 170–180 meV oberhalb der Valenzbandkante, den Lewerenz und Dietz [92] als interstitielles Schwefelatom (S_i) identifizierten, findet in der Literatur keine weitere Erwähnung. Gleiches gilt für den mit 15 meV sehr flachen Akzeptor, der defektchemisch identisch zugeordnet wurde. Der Donator 110 meV unterhalb der Leitungsbandkante, ein In-Atom auf einem Cu-Platz (In_{Cu}), ist wahrscheinlich der gleiche Defekt, den Ueng und Hwang [85], [88] 145 meV unterhalb der Leitungsbandkante identifiziert haben.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass CuInS₂ zur Ausbildung diverser intrinsischer Defekte neigt. Am häufigsten werden hierbei drei Donatorzustände — hervorgerufen durch eine Schwefel-Leerstelle (V_S), durch ein Indium-Atom auf einem Zwischengitterplatz (In_i) und durch ein In-Atom auf einem Cu-Platz (In_{Cu}) — genannt. Bei den Akzeptoren kristallisieren sich zwei Defekte heraus. So wird die Kupfer-Leerstelle (V_{Cu}) von allen zitierten Autoren postuliert. Die Zuordnung des zweiten, tieferen Akzeptors (Ionisierungsenergie 150–180 meV) ist dagegen nicht eindeutig. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es bisher kein einheitliches Defektmodell für CuInS₂ in der Literatur gibt.

2.3 CuInS₂-Solarzellen

2.3.1 Prinzip und Wirkungsweise

In Solarzellen wird das lichtgenerierte Elektron-Loch-Paar durch ein inneres elektrisches Feld am p-n-Übergang räumlich getrennt. Die Diodengleichung einer idealen Diode beschreibt den Zusammenhang zwischen Spannung U und Strom bzw. Stromdichte j für einen unbeleuchteten p-n-Übergang [96]:

$$j(U) = j_s \left[\exp \left(\frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right]. \quad (2.4)$$

e steht für die Elementarladung des Elektrons, k_B für die Boltzmann-Konstante und T für die Temperatur. Gleichung 2.4 ist gültig für ein Bauelement, bei dem keine parasitären Serien- oder Parallelwiderstände berücksichtigt werden und bei dem die Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone vernachlässigt wird. Der Sättigungsstrom in Sperrichtung j_s wird durch die materialspezifischen Eigenschaften

des p-n-Übergangs beschrieben. Für einen n⁺-p-Übergang gilt näherungsweise [96]:

$$j_s \approx \frac{eD_n n_{p0}}{L_n}. \quad (2.5)$$

Hierbei stellt die Minoritätsladungsträgerkonzentration n_{p0} die Elektronendichte im p-Gebiet dar. D_n steht für den Diffusionskoeffizienten und L_n für die Diffusionslänge der Elektronen. Auf dem Konzept des asymmetrisch dotierten p-n-Übergangs mit sehr hoher n-Dotierung (n⁺) und niedrigerer p-Dotierung basieren in der Regel Silizium- aber auch Hetero-Solarzellen, wie z.B. Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit CuInS₂ als Absorber. Der Großteil der Raumladungszone, und damit der Bereich der Photostromsammlung, liegt im p-Gebiet.

Abbildung 2.9 zeigt eine typische Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer Si-Solarzelle. Die Stromdichte j wird dabei als Funktion der angelegten Spannung U aufgetragen. Die Abbildung zeigt neben der Dunkelkennlinie auch die unter Beleuchtung gemessene Hellkennlinie. Unter Beleuchtung werden in einer Solarzelle Überschuss-

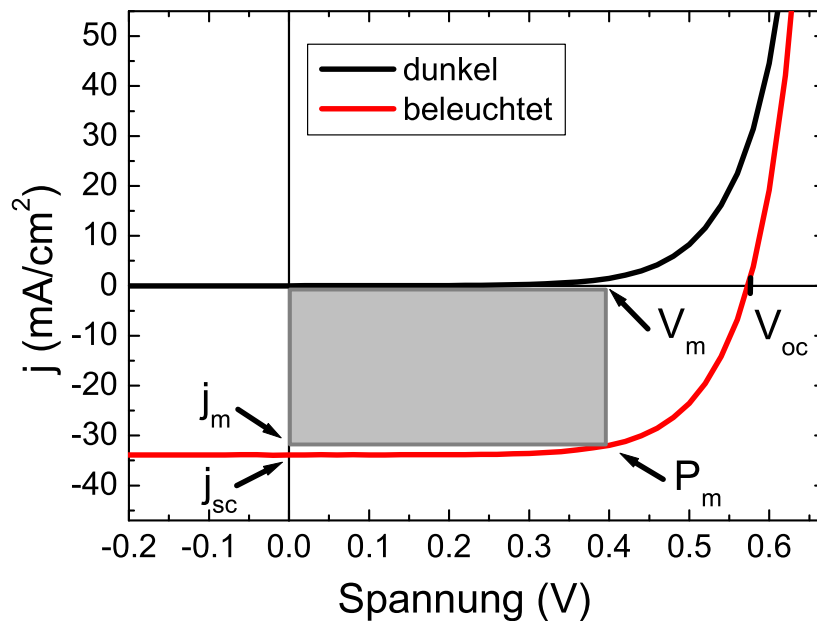


Abb. 2.9: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer Si-Solarzelle, aufgenommen im Dunkeln und unter Beleuchtung. Die Fläche des Rechtecks ergibt die maximale Leistung, die der Zelle entnommen werden kann.

Ladungsträger generiert, die entweder rekombinieren oder durch das innere elektrische Feld des p-n-Übergangs getrennt werden. Die Kennlinie der beleuchteten Solarzelle ist in den vierten Quadranten des Koordinatensystems verschoben. Während die Spannungen im beleuchteten und unbeleuchteten Fall gleichsinnig verlaufen, ist der Strom der beleuchteten Solarzelle negativ. Der Photostrom fließt also entgegen der konventionellen Richtung einer in Durchlass geschalteten Diode [97]. Die durch die lichtgenerierten

Nichtgleichgewichts-Minoritätsladungsträger erzeugte Photostromdichte j_L überlagert sich der Stromdichte der unbeleuchteten Solarzelle. Die in Gleichung 2.4 beschriebene Stromdichte eines unbeleuchteten p-n-Übergangs verändert sich unter Beleuchtung wie folgt [96]:

$$j(U) = j_s \left[\exp \left(\frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right] - j_L. \quad (2.6)$$

Anzumerken ist, dass im Wesentlichen nur die Ladungsträger zum Strom beitragen, die entweder in der Raumladungszone oder in einer Entfernung von jeweils einer Diffusionslänge vom p-n-Übergang erzeugt werden.

An dieser Stelle sollen nun die wichtigsten Parameter einer Solarzelle — der Kurzschlussstrom, die Leerlaufspannung, der Füllfaktor und der Wirkungsgrad — erläutert werden. Eine Solarzelle liefert den Kurzschlussstrom, wenn an der Zelle keine Spannung anliegt. Der Kurzschlussstrom (engl.: short-circuit) wird mit I_{sc} bezeichnet. Aus Gleichung 2.6 ergibt sich:

$$j(U = 0 \text{ V}) = j_{sc} = -j_L. \quad (2.7)$$

Der Kurzschlussstrom ist also gleich dem absoluten Betrag des Photostromes. Die Leerlaufspannung V_{oc} (engl.: open-circuit-voltage) erhält man, wenn der Solarzelle kein Strom entnommen wird, wenn also Gleichung 2.6 gleich Null gesetzt wird:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{j_L}{j_s} + 1 \right). \quad (2.8)$$

Diese Gleichung lässt sich noch vereinfachen, wenn man annimmt, dass man schon bei geringen Stromdichten den Wert 1 gegen j_L/j_s vernachlässigen kann und außerdem $j_L \approx j_{sc}$ gilt. Somit ergibt sich:

$$V_{oc} \approx \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{j_{sc}}{j_s} \right). \quad (2.9)$$

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle ist definiert durch das Verhältnis von erzeugter elektrischer Leistung zu einfallender Lichtleistung. Die maximale elektrische Leistung, die einer Solarzelle entnommen werden kann, ist durch die Fläche des Rechtecks bestimmt, das durch die Größen V_m und I_m aufgespannt wird (siehe Abb 2.9; wobei $j_m = I_m/A$ mit A als Fläche der Zelle). Als Füllfaktor einer Solarzelle bezeichnet man das Verhältnis von maximaler Leistung $V_m \cdot I_m$ zur Größe $V_{oc} \cdot I_{sc}$:

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{V_m \cdot j_m}{V_{oc} \cdot j_{sc}}. \quad (2.10)$$

Er beschreibt die „Rechteckigkeit“ der Strom-Spannungs-Kennlinie. Nach obiger Definition folgt für den Wirkungsgrad η :

$$\eta = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{\text{Licht}}} = \frac{FF \cdot V_{oc} I_{sc}}{P_{\text{Licht}}}. \quad (2.11)$$

P_{Licht} steht hierbei für die einfallende Lichtleistung.

2.3.2 Aufbau

Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen gehören zur Gruppe der Hetero-Solarzellen, bei denen der p-n-Übergang von verschiedenen Halbleitermaterialien gebildet wird. Ein Chalkopyrit-Halbleiter des penternären Materialsystems Cu(In,Ga)(S,Se)₂ bildet den p-leitenden Absorber und ein transparentes, leitfähiges Oxid das n-leitende Fenstermaterial. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen besteht der Absorber aus einer epitaktischen CuInS₂-Schicht. In Abbildung 2.10 ist der prinzipielle Aufbau einer solchen Dünnschichtsolarzelle skizziert. Alle für die Funktion der Solarzelle nötigen

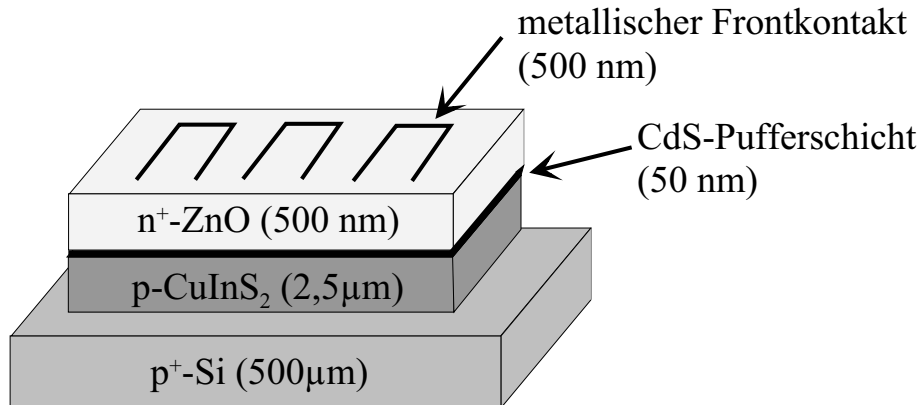


Abb. 2.10: Schematischer Aufbau einer epitaktischen CIS-Dünnschichtsolarzelle.
Die Zeichnung ist nicht maßstäblich.

Schichten werden auf einem einkristallinen, hoch p-leitfähigen Si-Substrat abgeschieden. Das Substrat dient bei diesem Aufbau als Rückkontakt. Der Absorber besteht aus einer etwa 2,5 µm dicken, epitaktischen CuInS₂-Schicht und ist im dargestellten Schichtaufbau der Halbleiter mit der kleinsten Bandlücke, in dem der größte Teil des einfallenden Lichts absorbiert wird.

Auf den Absorber wird durch eine chemische Badabscheidung eine etwa 50 nm dicke, n-leitende CdS-Pufferschicht abgeschieden. Die genaue Wirkungsweise der CdS-Pufferschicht ist bis heute nicht vollständig geklärt. Verschiedene Funktionen und Ansätze werden diskutiert: Man vermutet, dass diese im chemischen Bad abgeschiedene Schicht Sputterschäden vermeidet, die sonst an der Absorberoberfläche entstehen würden, wenn die ZnO-Schicht aufgesputtert wird [98]. In CuInSe₂-Einkristallen wurde die Eindiffusion von Cd in den Absorber untersucht [99], wodurch eine Inversion (Umkehr des Leitungstyps) an der Grenzfläche CuInSe₂/CdS unter dem Einfluss

der CdS-Pufferschicht hervorgerufen werden kann [100], [101]. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass sich die dünne CdS-Schicht positiv auf den Leitungsbandverlauf am CIS/ZnO-Übergang auswirkt [102].

Um die gewünschte n⁺-p-Struktur zu erhalten, folgt auf das CdS eine etwa 500 nm dicke, hoch n-leitfähige, Al-dotierte ZnO-Schicht ($N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [98]), die das Fenstermaterial bildet. Sowohl CdS als auch ZnO sind mit Bandlücken von 2,4 bzw. 3,2 eV transparent für sichtbares Licht. Zwischen der CdS-Pufferschicht und dem n⁺-ZnO wird im Allgemeinen eine etwa 50 nm dicke, intrinsische ZnO-Schicht ($N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) gesputtert, die als Diffusionsbarriere für die Al-Dotierung dient.

Als metallischer Frontkontakt wurde ein fingerförmiges Raster auf das Fenstermaterial gesputtert. Üblicherweise wird dafür eine Schichtfolge aus Nickel und Aluminium verwendet, wobei Ni als Diffusionsbarriere für Al dient.

Kapitel 3

Grundlagen der Messmethoden

3.1 Photolumineszenz (PL) – Defektspektroskopie an Halbleitern

Die Photolumineszenzspektroskopie ist eine häufig verwendete, zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung von Halbleitern, die zur optischen Charakterisierung von Defekten oder Verunreinigungen verwendet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit diente die PL zur detaillierten optischen Charakterisierung epitaktischer und polykristalliner CuInS_2 -Schichten. In Kapitel 6 wurden dabei optische Übergänge in epitaktischen CIS-Schichten in Abhängigkeit von deren chemischer Zusammensetzung untersucht. Die Beschreibung und Identifikation der strahlenden Rekombinationsmechanismen diente hierbei als Grundlage für die Aufstellung eines neuen Defektmodells für CuInS_2 . In Kapitel 7 dienten PL-Messungen zur quantitativen Analyse von Verspannungen in polykristallinen CIS-Schichten.

Lumineszenz wird in Halbleitern im Wesentlichen aufgrund eines Ungleichgewichtes in der Konzentration von Elektronen und Löchern erzeugt, das zu Rekombination führt. Man unterscheidet, abhängig vom Rekombinationsmechanismus, strahlende und nichtstrahlende Rekombination. Wird die bei der Rekombination freiwerdende Energie zur Emission eines Photons genutzt, spricht man von strahlender Rekombination. Sie ist im Gegensatz zur nichtstrahlenden Rekombination Gegenstand der PL-Spektroskopie. Nichtstrahlende Übergänge spielen für die Photolumineszenz nur insofern eine Rolle, als sie die Intensität der strahlenden Übergänge vermindern.

Ein Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern kann auf unterschiedliche Weise erzeugt werden. Die vermutlich häufigste, weil apparativ einfachste Methode, ist die PL, welche auch in dieser Arbeit zur Anwendung kam. Hierbei erfolgt die Anregung der Ladungsträger auf optischem Weg, z.B. mittels eines Lasers oder einer Lampe. Werden Elektronen zur Anregung verwendet, spricht man von Kathodolumineszenz. Bei Elektrolumineszenz werden Ladungsträger direkt über einen p-n-Übergang injiziert.

Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht über Möglichkeiten der strahlenden Rekombination in Halbleitern. Ausführliche theoretische Beschreibungen optischer Prozesse in Halbleitern sind in [103–105] zu finden. Grundsätzlich unterscheidet man exzitonische

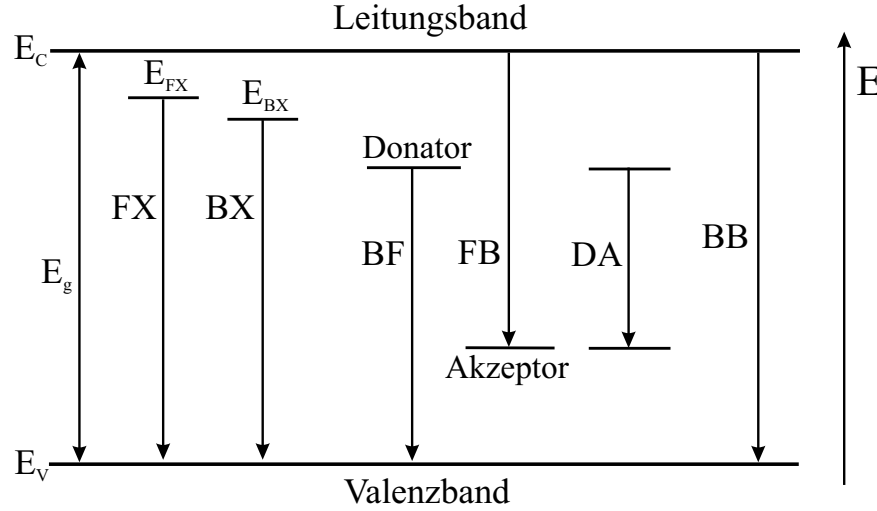


Abb. 3.1: Möglichkeiten der strahlenden Rekombination in Halbleitern. Exzitonische Übergänge: mit freiem (FX) und gebundenem (BX) Exziton mit entsprechender Exzitonienbindungsenergie (E_{FX} , E_{BX}); störstellen-korrelierte Übergänge: Band-Störstellen-Übergang BF (engl.: bound-to-free) bzw. FB (engl.: free-to-bound) und Donator-Akzeptor-Übergang (DA); Band-Band-Rekombination (BB); E_g = Bandlücke.

und störstellen-korrelierte Übergänge. Zu ersteren gehören freie (FX) und gebundene (BX) Exzitonen, während die Band-Störstellen-Übergänge BF bzw. FB und Donator-Akzeptor-Übergänge (DA) zu letzteren zählen. Außerdem tritt auch direkte Rekombination von Band zu Band (BB) auf. Einige Aspekte dieser Rekombinationsmechanismen sollen im Folgenden kurz besprochen werden.

3.1.1 Direkte Rekombination von Band zu Band

Bei dieser Art der Rekombination besetzt ein Elektron des Leitungsbandes unmittelbar einen freien Zustand des Valenzbandes und emittiert dabei ein Photon mit der Energie der Bandlücke, also der Differenzenergie zwischen dem obersten freien Zustand im Valenzband und dem untersten besetzten Zustand im Leitungsband. Dabei muss der Impuls erhalten werden. Während die Zustände im Impulsraum also lokalisiert sind, gilt dies nicht für den Ortsraum. Räumlich können Elektron und unbesetzter Zustand getrennt sein. Die Linienform von Band-Band-Übergängen lässt sich näherungsweise folgendermaßen beschreiben [104]:

$$I_{BB}(h\nu, T) \propto \sqrt{h\nu - E_g} \cdot \exp(-h\nu/k_B T). \quad (3.1)$$

T steht für die Temperatur und k_B für die Boltzmann-Konstante. Der erste Term beschreibt die kombinierte Zustandsdichte in der Näherung für parabolische Bänder.

Die Boltzmann-Verteilung der freien Ladungsträger in den Bändern wird durch den zweiten Term beschrieben. Sowohl eine Erhöhung der Temperatur als auch der Anregungsleistung sollte zu einer Zunahme der Intensität von BB-Übergängen führen [44]. Das Maximum der Emission erhält man durch differenzieren von Gleichung 3.1 nach $h\nu$:

$$h\nu_{BB} = E_g + \frac{k_B T}{2}. \quad (3.2)$$

3.1.2 Exzitonische Übergänge

In PL-Spektren hochreiner Halbleiter kommt es bei tiefen Temperaturen zur Ausbildung deutlicher Maxima unterhalb der Bandlückenenergie. Die damit korrelierten Übergänge werden Exzitonen zugeordnet. Diese kollektiven Anregungen haben ihren Ursprung letztendlich im Coulombpotential, das zwischen Elektron und Loch wirkt und zur Ausbildung eines gebundenen Elektron-Loch-Paares (Exziton) führt. Abhängig von der räumlichen Ausdehnung unterscheidet man stark lokalisierte Frenkel-Exzitonen und nicht lokalisierte Wannier-Mott-Exzitonen. Letztere sind über mehrere Gitterkonstanten ausgedehnt [106] und typisch für Halbleiter mit vorwiegend kovalenten Bindungen, wie z.B. Chalkopyrite [44]. Das Coulombpotential zwischen Elektron und Loch führt zu einem Zweiteilchensystem, das bis auf Faktoren dem Wasserstoffatom entspricht. Folgerichtig entstehen in der Bandlücke unterhalb des Leitungsbandes zusätzliche Niveaus, die in ihrer Anordnung den bekannten Wasserstoffniveaus gleichen. Für die energetische Lage der freien Exzitonen im PL-Spektrum gilt [106]:

$$h\nu_{FX} = E_g - E_{FX} \quad (3.3)$$

mit

$$E_{FX} = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (3.4)$$

Die Zustände sind durch die Quantenzahl n nummeriert. Wegen der raschen Abnahme der Intensität angeregter Exzitonenzustände ($n > 1$) wird experimentell meist nur der Grundzustand ($n = 1$) beobachtet [106]. m_r ist die reduzierte Masse des Zweiteilchensystems, gebildet aus Elektron- und Lochmasse $m_r = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$. \hbar steht für das Planck'sche Wirkungsquantum geteilt durch 2π und e für die Elementarladung des Elektrons. ϵ_0 und ϵ sind die dielektrischen Feldkonstanten des Vakuums und des jeweiligen Halbleiters. Das beschriebene einfache Wasserstoffmodell ist jedoch prinzipiell nur gültig, wenn die Beschreibung der Exzitonenumgebung durch eine Dielektrizitätskonstante ϵ möglich ist. Das ist aber nur dann der Fall, wenn die Exzitonewellenfunktion räumlich über einen größeren Bereich ausgedehnt ist. Diese Bewertung erfolgt mit Hilfe des dem Bohr'schen Radius äquivalenten Exzitonradius. Dieser Ra-

dus sollte größer als die Gitterkonstante sein, um eine Beschreibung der obigen Art zu rechtfertigen. Diese Bedingung ist für Halbleiter, die im Allgemeinen eine kleine effektive Masse und ein großes ϵ besitzen, gut erfüllt.

Neben freien Exzitonen treten auch gebundene auf, die entstehen, wenn freie Exzitonen mit neutralen oder ionisierten Störstellen Komplexe bilden. Aufgrund dieser Lokalisierung an einer Störstelle besitzen gebundene Exzitonen keine kinetische Energie, was zu sehr schmalen Linienbreiten führt. Ihre Bindungsenergie E_{BX} ist abhängig von der Ionisierungsenergie und vom Ladungszustand der Störstelle und hat unmittelbaren Einfluss auf die energetische Lage der gebunden Exzitonenlinien im Lumineszenzspektrum. Für die Übergangsenergie gebundener Exzitonen gilt:

$$h\nu_{BX} = E_g - E_{BX} \quad (3.5)$$

Da die Bindungsenergie gebundener Exzitonen größer als die freier ist, liegt die Energie gebundener Exzitonen im PL-Spektrum unterhalb der Energie freier Exzitonen, und zwar verschoben um den Betrag der zusätzlichen Bindungsenergie an die Störstelle. Mit steigender Temperatur können gebundene Exzitonen aus dem PL-Spektrum verschwinden, wenn die thermische Energie in den Bereich der Bindungsenergie des Exzitons an die Störstelle kommt. Man spricht dann von thermischer Auslöschung. Freie Exzitonen können jedoch bis Raumtemperatur sichtbar sein.

3.1.3 Rekombination über Störstellen

Das Bänderschema des Halbleiters wird durch Einbringen von Störstellen modifiziert. Dabei entstehen zusätzliche Donator- oder Akzeptorniveaus, die Kristallelektronen zur Rekombination nutzen können. Im Wesentlichen kann man hierbei drei Arten unterscheiden.

- Donator-Valenzband-Übergang (BF; engl.: bound-to-free)
- Leitungsband-Akzeptor-Übergang (FB; engl.: free-to-bound)
- Donator-Akzeptor-Übergang (DA)

Donator-Valenzband- und Leitungsband-Akzeptor-Übergang werden auch als Band-Störstellen-Übergänge bezeichnet. Hierbei rekombiniert ein freier Ladungsträger mit einem an eine Störstelle gebundenen. Die Linienform eines solchen Band-Störstellen-Übergangs und ihre Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich durch folgende Funktion beschreiben [107]:

$$I_{FB/BF} \propto \sqrt{\frac{h\nu - E_g + E_{A/D}}{k_B T}} \exp\left(\frac{h\nu - E_g + E_{A/D}}{k_B T}\right). \quad (3.6)$$

Wobei $E_{A/D}$ für die Ionisierungsenergie des Akzeptors bzw. Donators steht. Die thermische Verteilung der Elektronen im Leitungsband wird durch den Exponentialtherm beschrieben. Sie ist bei niedriger Anregungsleistung durch eine Boltzmann-Verteilung charakterisiert. Die wurzelförmige Abhängigkeit beschreibt die Zustandsdichte. Das Maximum der Emission erhält man durch differenzieren von Gleichung 3.6 nach $h\nu$:

$$h\nu_{FB/BF} = E_g - E_{A/D} + \frac{k_B T}{2}. \quad (3.7)$$

Nach Gleichung 3.7 muss von der Gapenergie also jeweils die Ionisierungsenergie des Donator- bzw. Akzeptorniveaus abgezogen werden.

Bei Donator-Akzeptor-Übergängen modifiziert sich das Problem, da die Coulombwechselwirkung zwischen Donatoren und Akzeptoren berücksichtigt werden muss. Wenn in Halbleitern sowohl Donatoren als auch Akzeptoren vorhanden sind, können strahlende Übergänge zwischen donatorgebundenen Elektronen und akzeptorgebundenen Löchern stattfinden und wie folgt beschrieben werden:

$$D^0 + A^0 \rightarrow h\nu + D^+ + A^-. \quad (3.8)$$

Der Übergang ausgehend von Paaren neutraler Donatoren und Akzeptoren (D^0 bzw. A^0) in den Grundzustand (D^+ bzw. A^-) hinterlässt einen gebundenen Zustand des Donator-Akzeptor-Paares. In einem Material mit der Dielektrizitätskonstante ϵ gilt für ein Donator-Akzeptor-Paar mit Abstand r für die Coulombenergie:

$$E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (3.9)$$

Die Bindungsenergie zwischen dem positiv geladenen Donator und dem negativ geladenen Akzeptor ist durch die Coulomb-Wechselwirkung beschrieben. Die Energieerhaltung erfordert daher eine Erhöhung der Photonenenergie eines DA-Übergangs um den Betrag dieser Coulombenergie. Damit ergibt sich für die Photonenenergie eines solchen Übergangs [108]:

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + E_C. \quad (3.10)$$

Die Übergangsenergie konvergiert für große r zum Wert $E_g - (E_D + E_A)$.

3.1.4 Identifikation verschiedener Übergänge in der Photolumineszenz

Die energetische Lage eines Übergangs bezüglich der Bandlücke und seine Linienbreite im PL-Spektrum erlauben im Allgemeinen die Zuordnung, ob es sich um einen exzitoni-

schen oder einen störstellen-korrelierten Übergang handelt. Zur exakten Identifikation sind jedoch sowohl leistungs- als auch temperaturabhängige Messungen nötig. Die verschiedenen Merkmale der einzelnen Übergänge hinsichtlich dieser Gesichtspunkte sollen an dieser Stelle kurz diskutiert werden.

3.1.4.1 Leistungsabhängige Messungen

Die hier beschriebenen Kriterien zur Unterscheidung der einzelnen Übergänge gelten für Anregungsleistungsdichten im mittleren Bereich von 1 mW/cm^2 bis 1 W/cm^2 . Prinzipiell stehen bei leistungsabhängigen PL-Messungen zwei Kriterien zur Verfügung, mit denen die Übergänge identifiziert werden können: erstens das Verhalten der Übergangsenergie und zweitens das der Intensität bei der Variation der Anregungsleistung.

Hinsichtlich des ersten Merkmals ist zu sagen, dass exzitonische Emissionen (FX, BX) und Band-Störstellen-Übergänge (FB, BF) keine Abhängigkeit der Photonenenergie von der Anregungsleistung zeigen [109], [110]. Ganz anders verhalten sich DA-Übergänge: Während sich bei niedriger Anregungsleistung nur ein kleiner Teil der Donatoren und Akzeptoren im neutralen, angeregten Zustand (D^0 , A^0) befindet und der mittlere Abstand zwischen rekombinierenden DA-Paaren groß ist, sind bei hoher Anregungsleistung im Grenzfall der Sättigung alle Donatoren und Akzeptoren angeregt [44]. Weil sich dadurch der mittlere Abstand r der DA-Paare verringert, steigt der Betrag der Coulombenergie in Gleichung 3.10. Folglich wird bei DA-Übergängen eine Verschiebung des Emissionsmaximums hin zu höheren Energien — auch als Blauverschiebung bezeichnet — mit steigender Anregungsleistung beobachtet. Typisch sind hierbei Blauverschiebungen von einigen meV pro Dekade variierter Anregungsleistung.

Das Verhalten der PL-Intensitäten I als Funktion der Anregungsleistung P_{exc} wird durch den folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$I \propto P_{exc}^k. \quad (3.11)$$

Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass störstellen-korrelierte Übergänge, also DA- und FB- bzw. BF-Übergänge, im Allgemeinen eine sublineare Abhängigkeit der Intensität von der Anregungsleistung zeigen. Die Werte für k liegen hier im Bereich $k \leq 1$. Im Gegensatz dazu erwartet man für exzitonische Lumineszenz Werte für k im Bereich $1 < k < 2$ [111]. Mit diesem superlinearen Verhalten zeigen exzitonische Übergänge also eine stärkere Abhängigkeit der Intensität von der Anregungsleistung als störstellen-korrelierte.

3.1.4.2 Temperaturabhängige Messungen

Ähnlich wie bei der Variation der Anregungsleistung ist die Photonenenergie verschiedener Übergänge abhängig von der Messtemperatur. Für exzitonische Emissionen gilt,

dass gebundene Exzitonen (BX) in der Regel nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer raschen Abnahme der Intensität, weil die Bindungsenergie des Exzitons an die beteiligte Störstelle nur im Bereich einiger meV liegt und die Bindung durch die thermische Energie aufgebrochen wird. Dieses Phänomen wird auch als thermisches Löschen bezeichnet. Freie Exzitonen (FX) zeigen mit steigender Temperatur eine Zunahme der Linienbreite, die durch ein Ansteigen der Wechselwirkung mit Phononen erklärt werden kann. Bei hinreichend hoher Temperatur entstehen durch thermische Dissoziation des gebundenen Elektron-Loch-Paares wieder freie Ladungsträger. Die Photonenenergie freier Exzitonen folgt dem Temperaturverlauf der Bandlücke $E_g(T)$. Im Allgemeinen kommt es mit steigender Temperatur zu einer Verringerung (Rotverschiebung) der Bandlücke, weil der mittlere Abstand der Gitteratome infolge der thermischen Ausdehnung wächst.

Bei Band-Störstellen-Übergängen wächst die Photonenenergie entsprechend Gleichung 3.7 mit $k_B T/2$. Außerdem verändert sich die Hochenergieflanke der Emissionslinie entsprechend der thermischen Verteilung der freien Ladungsträger in den Bändern und es resultiert eine Zunahme der Linienbreite mit steigender Temperatur [44].

Im Gegensatz dazu ändert sich die Linienbreite von DA-Übergängen bei Temperaturvariation nicht. Aber auch hier wächst die Übergangsenergie mit steigender Temperatur, was folgendermaßen erklärt wird [44]. Die Übergangswahrscheinlichkeit für DA-Übergänge $W(r)$ ist eine Funktion vom Paarabstand r und nimmt exponentiell mit diesem ab [108]:

$$W(r) \propto \exp\left(\frac{-2r}{a_{eff}}\right). \quad (3.12)$$

a_{eff} bezeichnet hierbei den effektiven Bohr-Radius der flacheren Störstelle des DA-Paares. Mit steigender Temperatur kann es für weit auseinander liegende Paare zur thermischen Ionisation einer der Störstellen kommen, bevor die Rekombination stattfindet. Deshalb erhöht sich gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit für Übergänge von benachbarten DA-Paaren, also mit kleinem Paarabstand r . Dies führt nach Gleichung 3.10 zu einem Anstieg der Photonenenergie, also zu einer Blauverschiebung des Emissionsmaximums.

3.2 Photoreflexion (PR) – Modulationsspektroskopie an Halbleitern

Die Photoreflexion ist eine Form der Modulationsspektroskopie zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Halbleitern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die PR zum Teil ergänzend zu PL-Untersuchungen verwendet. Der wesentliche Unterschied zur Elektroreflexion (ER) besteht in der Art und Weise, wie man die elektrischen Felder zur Modulation der optischen Eigenschaften erzeugt. Während man bei der ER über geeignete Kontakte Spannungen an die Proben anlegt, moduliert man bei der PR die inneren elektrischen Felder des Halbleiters mittels einer Lichtquelle, meist eines Lasers. Das Laserlicht wird dabei durch ein Chopperrad moduliert. Trifft der Laserstrahl die Probe werden dort lokal innere elektrische Felder abgebaut und somit die elektrische Feldstärke geändert. Eine Folge des modulierten elektrischen Feldes ist eine periodische Änderung der komplexen dielektrischen Funktion $\bar{\epsilon}$ des Halbleiters [112], die seine optischen Eigenschaften beschreibt.

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3.13)$$

Die Berechnung der Änderung der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$ unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wurde von Franz [113] und Keldysh [114] untersucht, weshalb man dieses Phänomen als Franz-Keldysh-Effekt bezeichnet. Die dielektrische Funktion ist mit dem Absorptionskoeffizienten α über folgende Beziehung verknüpft:

$$\epsilon_2 = \frac{n \cdot c_0}{\omega} \alpha. \quad (3.14)$$

Hierbei steht n für den Realteil des komplexen Brechungsindex und c_0 für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Nach diesem Zusammenhang bewirkt eine Änderung der dielektrischen Funktion eine Modulation der Reflektivität ΔR des Halbleiters an der Grenzfläche zum umgebenden Medium. Die normierte Änderung der Reflektivität $\frac{\Delta R}{R}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie $\hbar\omega$ stellt die Signalgröße der Photoreflexion dar.

Der exzitonische Beitrag zur dielektrischen Funktion des Halbleiters kann durch ein klassisches Oszillatormodell beschrieben werden [115]:

$$\epsilon_{ex} = \frac{C}{\hbar\omega - E_{ex} + i\Gamma}. \quad (3.15)$$

C steht für die Oszillatorstärke und die Photonenenergie des Exzitons ergibt sich entsprechend Gl. 3.3 und 3.4 zu:

$$E_{ex} = E_g - \frac{m_r e^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (3.16)$$

Der exzitonische Anteil der dielektrischen Funktion ist dem Anteil der nichtexzitonischen Übergänge ϵ_b überlagert. Die gesamte dielektrische Funktion des Halbleiters lautet deshalb:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_b + \epsilon_{ex}. \quad (3.17)$$

Zur exakten Beschreibung der Linienform exzitonischer Übergänge in PR-Spektren, ist die Kenntnis der feldinduzierten Änderung von ϵ_{ex} erforderlich. Der Einfluss der elektrischen Feldstärke F auf die einzelnen Parameter wird formal durch die Ableitung

$$\Delta\bar{\epsilon}_{ex} = \left(\frac{\partial\bar{\epsilon}_{ex}}{\partial I} \cdot \frac{\partial I}{\partial F} + \frac{\partial\bar{\epsilon}_{ex}}{\partial \Gamma} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial F} + \frac{\partial\bar{\epsilon}_{ex}}{\partial E_t} \cdot \frac{\partial E_t}{\partial F} \right) \cdot \Delta F \quad (3.18)$$

beschrieben. Nach der Theorie von Aspnes [116] kann der folgende Zusammenhang als Näherung für $\Delta\bar{\epsilon}_{ex}$ angenommen werden:

$$\Delta\bar{\epsilon}_{ex} \sim (\hbar\omega - E_{ex} + i\Gamma)^{-2}. \quad (3.19)$$

Nach Pollak und Shen [112] ergibt sich die Linienform eines exzitonischen Übergangs im PR-Spektrum aus der ersten Ableitung der exzitonischen dielektrischen Funktion zu:

$$\frac{\Delta R}{R} = Re \left[\sum_{j=1}^p C_j e^{i\Phi_j} (\hbar\omega - E_{ex}(j) + i\Gamma_j)^{-2} \right]. \quad (3.20)$$

Die Parameter C_j und Φ_j bestimmen dabei die Amplitude und die Phase der Linienform, während die exzitonische Übergangsenergie E_{ex} und der Verbreiterungsparameter Γ_j die energetische Lage und die Linienbreite der Struktur festlegen. Durch Γ_j werden Streuprozesse der Ladungsträger beschrieben, die eine Verbreiterung der Spektren hervorrufen. p ist die Anzahl der in einem Spektrum beobachteten exzitonischen Übergänge. Die Größe der Feldstärke der modulierten elektrischen Felder wirkt sich in erster Näherung nur auf die Amplitude der Reflektivität in Gl. 3.20 aus. Materialkonstanten des Halbleiters und des umgebenden Mediums gehen ebenfalls nur in die Amplitude sowie den Phasenfaktor Φ ein, nicht aber in E_{ex} und Γ . Daher ist es möglich, die wichtigen Parameter E_{ex} und Γ , die Aussagen über die optischen Eigenschaften des Halbleitermaterials liefern, ohne die Kenntnis der Materialkonstanten oder der Feldstärke aus den Spektren zu ermitteln.

3.3 Röntgenbeugung (XRD) – Strukturanalyse für Festkörper

Die Röntgenbeugung (XRD; engl.: X-ray diffraction) ist eine Methode zur Strukturanalyse in Festkörpern. In dieser Arbeit wurden XRD-Messungen vor allem durchgeführt, um Gitterkonstanten und Netzebenenabstände sowie das Auftreten von Kristallphasen und deren Orientierung zu bestimmen. Hierzu wird Röntgenstrahlung an den Gitterebenen des Kristallgitters gebeugt. Die Beugungsbedingungen werden durch die Bragg-Gleichung beschrieben [117]:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta. \quad (3.21)$$

Hierin steht d_{hkl} für den Netzebenenabstand mit den Miller'schen Indizes (h, k, l) und Θ für den Winkel zwischen einer Netzebene und dem einfallenden bzw. gebeugten Strahl. n bezeichnet die Ordnung der Interferenz und λ die Wellenlänge und damit die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung. Netzebenenabstand und Gitterkonstanten (a, b, c) können für rechtwinklige Kristalle nach folgender Formel ineinander umgerechnet werden:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}. \quad (3.22)$$

Das für diese Arbeit verwendete Diffraktometer arbeitet mit CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) und ist in Bragg-Brentano-Geometrie aufgebaut. Dabei wird der Detektor um den Winkel 2Θ und die Probe um den Winkel $2\Theta/2 = \omega$ gedreht. Bei einem auf diese Weise gemessenen ω - 2Θ -Diffraktogramm wird die Intensität der einzelnen Reflexe über dem Winkel 2Θ aufgetragen. Mit bekannter Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung und anhand der Winkellage der Reflexe können nach Gleichung 3.21 der Abstand der Netzebenen und daraus die Gitterkonstanten bestimmt werden. Durch den Vergleich der Winkellagen der verschiedenen Reflexe im gemessenen ω - 2Θ -Diffraktogramm mit katalogisierten Daten der JCPDS-ICDD¹-Datenbank können die vorhandenen Kristallphasen und Kristallitorientierungen einer Probe ermittelt werden.

Die Intensität der einzelnen Beugungsreflexe hängt von den atomaren Streufaktoren f und vom Strukturfaktor F ab. (Eine ausführliche Abhandlung dieser Zusammenhänge kann in der Literatur z.B. [117] und [118] nachgelesen werden.) Durch destruktive Interferenz kann es zur Auslöschung von Reflexen verschiedener Netzebenen kommen, was im Strukturfaktor berücksichtigt wird. Da der Strukturfaktor materialspezifisch ist, gibt es für bestimmte Gitterstrukturen und Symmetrien spezifische Auslöschungsregeln

¹JCPDS-ICDD Joint Committee of Powder Diffractions Standards / International Centre for Diffraction Data

für die einzelnen Reflexe. Für Halbleiter mit Chalkopyrit-Gitter sind Reflexe mit den folgenden Miller'schen Indizes (h, k, l) erlaubt [28]:

- $h + k + l = \text{gerade}$
- $h + k + l = \text{teilbar durch vier, falls } h = k.$

3.4 Rutherford-Backscattering-Spectroscopy (RBS) – Kompositionsbestimmung an Schichtsystemen

RBS ist eine Methode, mit der man tiefenaufgelöst die chemische Zusammensetzung, die Schichtdicke und die Rauigkeit dünner Filme ermitteln kann [119]. Dazu werden leichte Ionen (Masse M_P) mit kinetischen Energien (E_0) von einigen MeV auf die zu untersuchende Probe (Target) geschossen und in Rückstreugeometrie (Streuwinkel $\Theta \approx 180^\circ$) energieaufgelöst die Anzahl gestreuter Ionen detektiert. Die Abhängigkeit der Energie des gestreuten Projektils von der Masse der streuenden Target-Atome erlaubt eine Unterscheidung der Atome der Probe. Alle RBS-Messungen für diese Arbeit wurden am Beschleuniger JULIA (Jena University Linear Accelerator) durchgeführt. Die folgenden theoretischen Zusammenhänge zur RBS sind der Referenz [119] entnommen. Für ausführlichere Informationen sei auf diese Literatur verwiesen.

Wenn inelastische Stöße der Projektilen mit den ruhenden Atomkernen des Targets (Masse M_T) ausgeschlossen werden können — was bei der verwendeten Energie als gegeben betrachtet werden kann —, lässt sich die Kinetik der ausschließlich elastischen Stöße im Rahmen der klassischen Mechanik behandeln. Beim elastischen Stoß gibt das Projektil aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung Energie an den Target-Kern ab, sodass für die Energie E_P der rückgestreuten Projektilen gilt [119]:

$$E_P = K \cdot E_0. \quad (3.23)$$

Aus dem Energie- und Impulserhaltungssatz für den elastischen Stoß folgt der kinematische Faktor K :

$$K = \left[\frac{\sqrt{1 - [(M_P/M_T) \cdot \sin\Theta]^2} + (M_P/M_T) \cdot \cos\Theta}{1 + (M_P/M_T)} \right]^2. \quad (3.24)$$

Aus Gleichung 3.24 wird ersichtlich, dass K nur vom Verhältnis der am Stoß beteiligten Massen M_P/M_T und vom Streuwinkel Θ abhängt. Die bevorzugte Detektorstellung läge bei einem Winkel von $\Theta = 180^\circ$. Da das jedoch experimentell nicht möglich ist und einfallende Teilchen behindert würden, werden in der Praxis meist Winkel von $\Theta \approx 170^\circ$ realisiert.

Da die Projektile auch mit den Elektronen des Festkörpers in Wechselwirkung treten, werden sie auf dem Weg durch das Target abgebremst. Der Energieverlust ist dabei proportional zur zurückgelegten Wegstrecke. Unter Berücksichtigung dieses elektronischen Energieverlustes ändert sich die Energie des rückgestreuten Projektils in Gleichung 3.23. Nimmt man an, dass das Bremsvermögen des Targetmaterials g_T (Energieverlust pro Weglänge) konstant ist und der zurückgelegte Weg im Target entlang der z -Richtung (Tiefe) verläuft, gilt für E_P [120]:

$$E_P = K(E_0 - g_T \cdot z) - g_T \cdot z. \quad (3.25)$$

Aus Gleichung 3.25 wird ersichtlich, dass mit wachsender Dicke des Targets die Peaks der einzelnen Elemente im RBS-Spektrum zunehmend breiter werden, weil der Energieverlust der detektierten Projektile mit zunehmender Eindringtiefe z wächst. Aufgrund dieser z -Abhängigkeit können jedoch Elementverteilungen tiefenaufgelöst bestimmt werden.

Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch ein RBS-Spektrum einer etwa 400 nm dicken, nahezu stöchiometrischen CuInS_2 -Schicht auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat. Als Projektil wurden einfach positiv geladene He-Ionen mit einer Energie von 3,5 MeV verwendet. Erkennbar

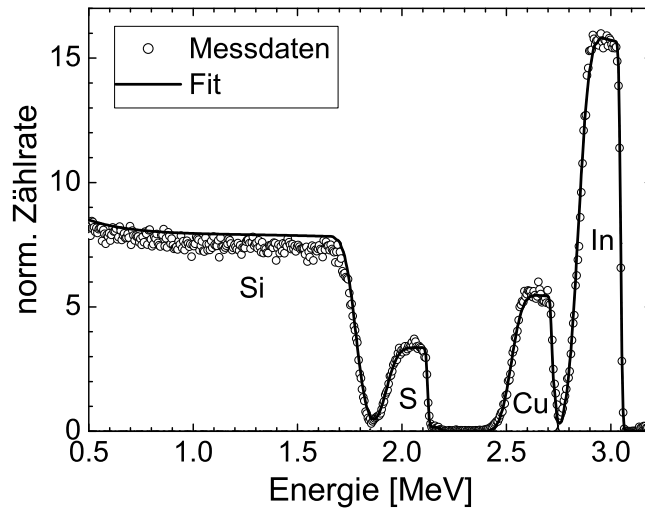


Abb. 3.2: RBS-Spektrum einer 400 nm dicken, epitaktischen CuInS_2 -Schicht auf $\text{Si}(111)$ und entsprechende Simulation (mit RUMP-Software).

sind sowohl die Peaks der Elemente Cu, In und S der Probe, als auch das breite Signal des darunterliegenden Si-Substrates. Aus dem Verhältnis der Zählrate der einzelnen Peaks kann man die chemische Zusammensetzung der Probe ermitteln. Aus der Breite der Peaks lässt sich die Schichtdicke bestimmen, während die Steilheit der niederenergetischen Flanke Aussagen über die Rauigkeit erlaubt.

Kapitel 4

Präparation epitaktischer und polykristalliner CuInS_2 -Schichten

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung der epitaktischen und polykristallinen CuInS_2 -Schichten, die den Ausgangspunkt für vollständige Solarzellen darstellen. Dazu wird zunächst die im Rahmen der Arbeit verwendete Anlage für Molekularstrahlepitaxie (MBE) und deren Wirkungsweise vorgestellt. Danach werden die Prozessschritte Substratvobehandlung und die eigentliche Präparation der epitaktischen und polykristallinen CIS-Absorber erläutert.

4.1 Versuchsanordnung zur Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Alle in dieser Arbeit diskutierten epitaktischen und polykristallinen CuInS_2 -Schichten wurden in ein und derselben Anlage für Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. Konstruiert und aufgebaut wurde die UHV-Anlage von der Firma PINK aus Wertheim. In Abbildung 4.1 ist schematisch ein Schnitt durch die MBE-Anlage zu sehen. Ihrem Aufbau nach handelt es sich um ein Doppelkammersystem mit getrennter Präparations- und Schleusenkammer. Der Mantel der Präparationskammer ist doppelwandig ausgelegt und wird von Kühlwasser durchflossen. Es soll damit verhindert werden, dass aus der Gasphase adsorbierte Teilchen zurück ins Vakuum desorbieren. Die Schleuse, in Abb. 4.1 nicht dargestellt, wird ausschließlich von einer Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, Asslar) evakuiert. In der Präparationskammer wird eine Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, Asslar) von einer Titansublimations- und einer Ionengetterpumpe (beide Fa. Varian, Turin, Italien) unterstützt. Als Vorpumpen werden Membran- bzw. Drehschieberpumpen verwendet. Nach dem Ausheizen der Anlage wird ein Basisdruck von bis zu $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht.

Die Präparationskammer wird durch ein von Kühlwasser durchflossenes, doppelwandiges Blech (Cryoshroud) in einen oberen und einen unteren Bereich geteilt. Beide

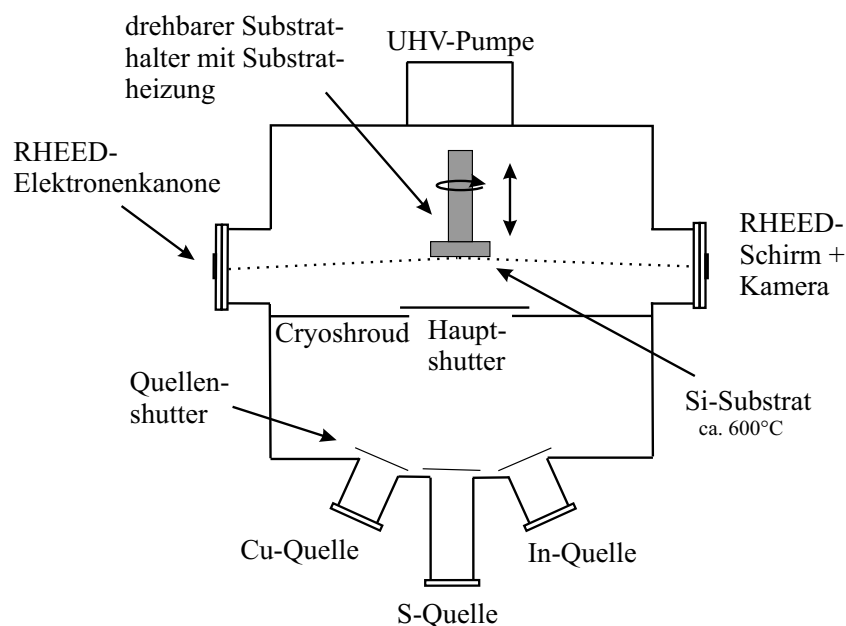


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Präparationskammer der MBE-Anlage zur Herstellung der epitaktischen und polykristallinen CuInS_2 -Schichten.

Kammerbereiche können durch den ebenfalls wassergekühlten Hauptschutter voneinander getrennt werden. Er verhindert eine vorzeitige Bedampfung des Substrates während des Aufheizens der Quellen. Diese sind im unteren Bereich der Präparationskammer ringförmig angeordnet. Im oberen Bereich befindet sich der auf bis auf 1200°C heizbare und drehbare Substrathalter. Er ist außerdem vertikal verstellbar und für Substrate mit einem Durchmesser bis zu 100 mm ausgelegt. Neben dem Substrathalter befindet sich dort ein RHEED-System (engl. RHEED: reflection high energy electron diffraction), mit dem strukturelle Untersuchungen in-situ an den wachsenden Filmen mittels Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall vorgenommen werden können.

Die für das Schichtwachstum nötigen Molekularstrahlen werden in drei Verdampfquellen erzeugt. Die Metalle Kupfer und Indium (Reinheit $99,99999\%$) werden aus kommerziellen Effusionszellen (Fa. VTS CreaTec, Erligheim) verdampft. Dabei werden die Metalle in konischen Tiegeln aus pyrolytischem Bornitrid über Widerstandsheizungen aus Molybdändraht aufgeschmolzen und auf Verdampfungstemperatur gebracht. Beide Quellen sind mit zwei Heizungen ausgestattet, sodass der Mündungsbereich der Bornitrid-Tiegel stärker geheizt werden kann (Hot-Lip-Quelle). Damit soll die Kondensation von Metalltröpfchen am oberen Rand des Tiegels vermieden werden. Schwefel (Reinheit $99,9995\%$) wird in einer in der Arbeitsgruppe konstruierten Quelle [121] verdampft. Sie wird im Gegensatz zu den Metallquellen aber von zwei Halogenlampen sowie zwei Widerstandsheizern geheizt und besitzt eine zusätzliche Wasserkühlung, um das Ansprechverhalten zu verbessern. Bei allen Quellen sind aufgrund der sehr korrosiven Schwefelatmosphäre die Metallteile aus Molybdän gefertigt.

Wie viel Material aus einer Quelle verdampft wird, also der Quellenfluss, wird über die Temperatur eingestellt. Nach der Bedampfung wird die chemische Zusammensetzung der Schichten mittels RBS analysiert. Mit den Daten über die Temperaturen der Quellen werden damit die Quellenflüsse geeicht. Während der Bedampfung liegen die Temperaturen der Metallquellen im Bereich von $T_{\text{Cu}} = 1030 - 1130^\circ\text{C}$ und $T_{\text{In}} = 800 - 950^\circ\text{C}$. Die Temperatur des Mündungsbereichs des Tiegels ist noch einmal 100°C höher. Da Schwefel einen wesentlich höheren Dampfdruck besitzt, wird die S-Quelle bei Temperaturen von $120 - 160^\circ\text{C}$ betrieben. Die Substrattemperatur wurde über einen Bereich von $500 - 600^\circ\text{C}$ variiert.

4.2 Präparation epitaktischer CuInS_2 -Schichten

Für die erfolgreiche Präparation einer epitaktischen CuInS_2 -Schicht auf einem einkristallinen Si(111)-Wafer ist es nötig, das Substrat für die Epitaxie vorzubereiten. Im Folgenden wird sowohl dieser Prozessschritt als auch die nachfolgende, eigentliche Präparation erläutert.

4.2.1 Substratvorbehandlung

Alle in dieser Arbeit untersuchten epitaktischen CuInS_2 -Schichten und -Solarzellen wurden auf kommerziellen, einkristallinen 4-Zoll-Si-Wafern mit (111)-Orientierung gewachsen. Die Wafer waren zum großen Teil um bis zu 4° in $[11\bar{2}]$ -Richtung fehlorientiert (engl.: off-cut).

Ohne Vorbehandlung besitzen Si-Wafer eine etwa $20 - 40 \text{ \AA}$ dicke, natürliche Oxidschicht, die für eine erfolgreiche Epitaxie vorher entfernt werden muss. Zu diesem Zweck heizt man das unbehandelte Substrat im Ultrahochvakuum (UHV) für 10 min auf 900°C auf und setzt es gleichzeitig einer Schwefel-Atmosphäre mit einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ aus. Die S-Atmosphäre in Verbindung mit der hohen Substrattemperatur führt zum Ätzen der Si-Oberfläche durch reaktive Schwefelradikale, wobei die SiO_2 -Schicht zersetzt wird. Andere Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Wasser desorbieren ebenfalls. Dieser Prozess kann anhand des Restgasspektrums, das ein Quadrupol-Massenspektrometer liefert, verfolgt werden. In Abb. 4.2a) ist hierzu der Verlauf der Substrattemperatur (T_{sub}) und des Gesamtdrucks in der MBE-Anlage (p_{MBE}) über der Zeit aufgetragen. Sobald das Substrat eine Temperatur von 900°C erreicht, setzt ein steiler Anstieg der Masse 60 im Restgasspektrum (p_{60}) ein. Der Anstieg der Masse 60 resultiert dabei aus der flüchtigen Verbindung SiS (Schwefel: Atommasse 32; Silizium: Atommasse 28). Der Ätzvorgang endet abrupt, nachdem nach etwa 10 min die Substrattemperatur wieder auf unter 900°C gesenkt wird. Während des Abkühlens verbleibt das Substrat im S-Strahl, wobei ungesättigte Bindungen (engl.: dangling bonds) der oberflächennahen Si-Atome von S-Atomen abgesättigt werden. Man spricht hierbei

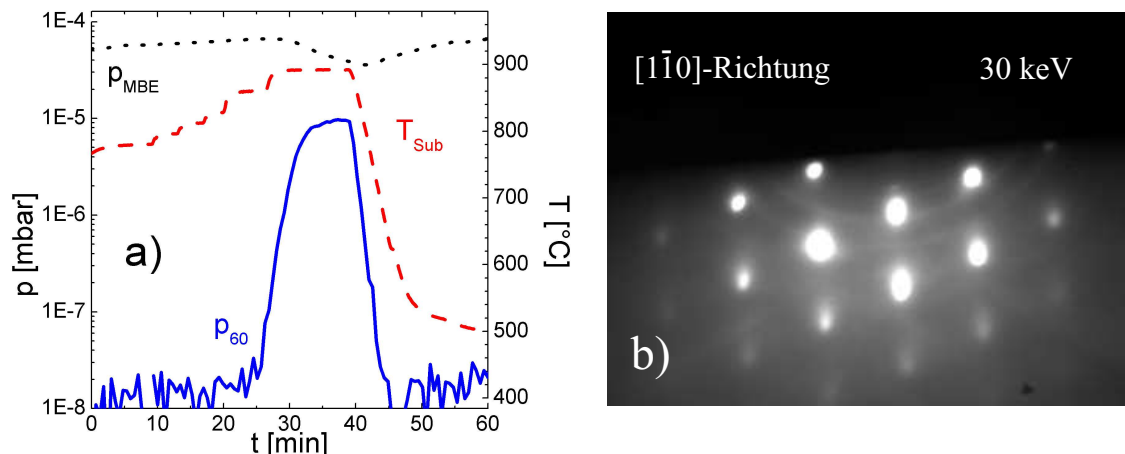


Abb. 4.2: a) Druck- und Temperaturverlauf in der MBE-Anlage während der S-Terminierung des Si(111)-Substrates; b) RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach der S-Terminierung.

von einer Schwefel-Terminierung der Si-Oberfläche [120], [122], die den Ausgangspunkt für die Epitaxie darstellt.

Das Ergebnis der Substratvorbehandlung kann quasi in-situ anhand von Beugungsexperimenten mit hochenergetischen Elektronen unter streifendem Einfall (RHEED) am Substrat kontrolliert werden, was in Abb. 4.2b) zu sehen ist. Die Ausbildung der scharfen Reflexe zeigt eine saubere und geordnete Si-Oberfläche ohne Oxidschicht. Der nachfolgende Epitaxieschritt kann ohne Unterbrechung des Vakuums direkt im Anschluss folgen.

4.2.2 Epitaktisches Wachstum

Nachdem alle Bedingungen für optimales epitaktisches Wachstum geschaffen wurden, kann mit der Präparation begonnen werden. Wie bereits beschrieben, kann der Substrathalter rotiert werden, was eine ungleichmäßige Ablagerung der aufgedampften Elemente aufgrund der Position der Verdampferquellen relativ zum Substrat verhindern soll.

Allen Präparationen gleich ist der prinzipielle Ablauf. Bevor die Bedampfung beginnt, werden alle Quellen und das Substrat auf die jeweilige Betriebstemperatur gebracht. Da sich der Substrathalter im oberen Bereich der Präparationskammer befindet und durch den wassergekühlten Hauptshutter vom unteren Bereich mit den Quellen getrennt ist, beginnt die Bedampfung erst, wenn der Hauptshutter geöffnet und damit das Substrat den Molekularstrahlen ausgesetzt wird. Die Bedampfung endet, wenn Haupt- und Quellenshutter geschlossen werden und das bedampfte Substrat wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Noch in der MBE-Anlage kann eine erste in-situ Charakterisierung der epitaktischen Schichten mittels RHEED durchgeführt werden. Abbildung 4.3 zeigt ein typisches RHEED-Bild einer erfolgreich epitaktisch gewachsenen CuInS_2 -Schicht auf einem Si(111)-Substrat. Die Doppelstruktur beim Auftreten

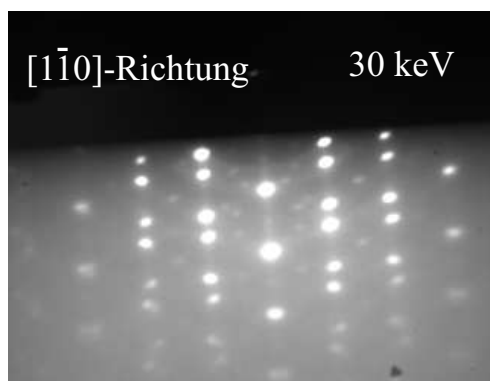


Abb. 4.3: RHEED-Bild einer epitaktischen CuInS_2 -Schicht auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat.

einiger Beugungsreflexe wird als Verzwillingung bezeichnet und kann aus der Koexistenz von Domänen mit entgegengesetzter Stapelfolge resultieren [28].

Abhängig von der Wahl zahlreicher Parameter kann man die Eigenschaften der aufgedampften Schichten beeinflussen. So liegt es auf der Hand, dass man über die Verdampfungszeit direkt die Schichtdicke einstellen kann. Über die Temperatur der einzelnen Quellen regelt man die Menge der verdampften Substanz, also die Aufdampfrate. Über die Aufdampfraten der einzelnen Quellen lässt sich die Zusammensetzung der Schichten, angefangen bei Überschuss einer Komponente bis hin zu stöchiometrischer Zusammensetzung, festlegen. Die Aufdampfraten der Metallquellen wurden über einen Bereich von $1 \cdot 10^{14}$ bis $5 \cdot 10^{14}$ Atome/(cm^2s) variiert. Schwefel wurde stets im ca. zehnfachen Überschuss angeboten, wobei der maximale S-Hintergrunddampfdruck durch die MBE-Anlage mit etwa $8 \cdot 10^{-5}$ mbar vorgegeben ist. Auch die Substrattemperatur selbst beeinflusst das Wachstum, z.B. über die Beweglichkeit der Depositatome auf der Substratoberfläche. Für eine möglichst hohe strukturelle Perfektion der Schichten, sollte die Substrattemperatur möglichst hoch gewählt werden, 580°C aber nicht wesentlich überschreiten, da Cu sonst mit dem Si-Substrat reagiert (Silizidbildung). Über die Substrattemperatur beeinflusst man auch die Haftung der einzelnen Elemente auf dem Substrat und damit mittelbar auch die chemische Zusammensetzung.

4.3 Präparation polykristalliner CuInS_2 -Schichten

4.3.1 Substratvorbehandlung

Im Gegensatz zu den epitaktischen Filmen ist für eine erfolgreiche Präparation polykristalliner CIS-Schichten keine aufwendige Vorbehandlung der Substrate nötig. Außerdem müssen polykristalline Filme auch nicht zwangsläufig auf einkristallinen Si-Substraten abgeschieden werden, sondern auch wesentlich billigere Substrate aus z.B. Floatglas sind möglich. Unabhängig von der Wahl des Substrates, Si oder Glas, wurden für die Präparation der polykristallinen Schichten alle Substrate mit einer 200-

500 nm dicken, polykristallinen Molybdän-Schicht versehen, um definierte Ausgangsbedingungen für das Wachstum zu schaffen. Bei der Verwendung von einkristallinen Si-Substraten sollte die dünne Mo-Pufferschicht außerdem die Epitaxie von CIS auf Si unterbinden.

Um eine gute Haftung des Mo auf dem Substratmaterial zu gewährleisten, wurden die Glassubstrate sorgfältig mit einem Tensid gereinigt und anschließend in eine Sputter-Anlage eingeschleust. Si-Substrate wurden ohne Vorbehandlung in die Sputter-Anlage eingebaut, dort aber zur Entfernung von Wasser und Verunreinigungen auf der Oberfläche 5 min geglimmt. Dabei wird ein Plasma aus Argon gezündet und beschleunigte Ar-Ionen reinigen die Substratoberfläche. Das Mo wurde mittels eines RF-Magnetron-Sputter-Prozesses mit einer Leistung von 500 W auf die Substrate aufgebracht. Dabei wird eine Abscheiderate von etwa 40 nm/min erreicht. Der Druck in der Kammer betrug $8 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einem Ar-Fluss von 15 sccm¹. Nach einem erfolgreichen Sputter-Prozess wurden die Substrate aus der Anlage entfernt, an Luft zwischengelagert oder in die MBE-Anlage eingebaut, um die polykristallinen CIS-Schichten zu präparieren.

4.3.2 Polykristallines Wachstum

Alle polykristallinen CIS-Schichten wurden unter MBE-Bedingungen in der bereits beschriebenen UHV-Anlage präpariert. Der prinzipielle Ablauf der Präparation polykristalliner und epitaktischer CuInS_2 -Filme ist identisch. Alle zuvor im Abschnitt 4.2.2 genannten Parameter können in der gleichen Weise verändert werden und haben die gleichen Auswirkungen auf das Schichtwachstum.

Ein Unterschied besteht jedoch in der Wahl der Substrattemperatur: Bei der Verwendung von Mo-beschichteten Si-Substraten wurde deren Temperatur zum Teil bis auf 600 °C erhöht, weil Silizidbildung wegen der Mo-Pufferschicht ausgeschlossen werden konnte. Weil Glas bei Temperaturen über 550 °C zu fließen beginnt, wurde bei Substraten aus Glas diese Temperatur nicht überschritten.

Im Gegensatz zu den epitaktischen Filmen, die nach der Bedampfung in-situ mittels RHEED strukturell charakterisiert wurden, kam bei den polykristallinen CIS-Schichten Röntgen-Diffraktometrie (XRD) für die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften zum Einsatz (siehe Abschnitt 7.1.3, S. 77 ff.).

¹sccm: Standard-cm³; Ar-Fluss von 15 cm³/min bei Standardbedingungen

Kapitel 5

Epitaktische CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen

Nachdem Kapitel 4.2 die Herstellung der epitaktischen CuInS₂-Absorberschichten zum Thema hatte, beschäftigt sich dieses Kapitel im ersten Teil mit der Präparation von epitaktischen Dünnschichtsolarzellen auf der Basis dieser Absorber. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der elektrischen und strukturellen Charakterisierung dieser Solarzellen diskutiert. Zum Schluss werden die Ergebnisse zusammengefasst.

5.1 Präparation epitaktischer CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen

Den Ausgangspunkt für die Herstellung der Dünnschichtsolarzellen bilden die epitaktischen CIS-Absorber. Diese wurden direkt auf hoch p-leitfähigem Si(111) abgeschieden, wobei das Si-Substrat quasi als Rückkontakt dient. Im Gegensatz zu konventionellen polykristallinen Dünnschichtsolarzellen wird bei den epitaktischen der Rückkontakt nicht durch Mo realisiert, sondern das hoch p-leitfähige (20 m Ω cm) Si-Substrat wird auf der Rückseite durch eine mechanisch aufgebrachte Ga/Al-Legierung kontaktiert. Die Zellen werden komplettiert durch eine CdS-Pufferschicht, das Fenstermaterial aus hoch n-leitfähigem ZnO und schließlich dem metallischen Frontkontakt aus Molybdän, wobei die ersten epitaktischen Zellen in der Prozesslinie der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. S. Siebentritt vom Hahn-Meitner-Institut Berlin prozessiert wurden. In Abb. 2.10 (S. 23) ist der Zellaufbau skizziert. Die einzelnen Schritte der Jenaer Prozesslinie sollen im Folgenden erläutert werden.

Abhängig von der Abweichung von der Stöchiometrie unterscheidet man Cu-reiche ($[\text{Cu}]/[\text{In}] > 1$) und Cu-arme ($[\text{Cu}]/[\text{In}] < 1$) Präparationen. Bei Cu-reichen Präparationen kommt es neben der Ausbildung der Chalkopyritphase zur Ausbildung einer CuS-

Sekundärphase, die an der Oberfläche segregiert¹. Um diese Segregationen zu entfernen, werden alle Absorber (auch stöchiometrisch oder Cu-arm gewachsene) vor der weiteren Prozessierung zu Solarzellen in einer 10%-igen KCN-Lösung geätzt.

Unmittelbar im Anschluss wird durch chemische Badabscheidung die CdS-Pufferschicht abgeschieden. Dazu wird eine Lösung, bestehend aus 125 ml deionisiertem Wasser, 21 ml einer 0,015 molaren CdSO_4 -Lösung, 22,2 ml einer 30%-igen NH_4OH -Lösung und 42 ml einer 0,75 molaren NH_2CSNH_2 -Lösung (Thioharnstoff), angesetzt [123]. Die KCN-geätzten Absorber werden für 12 min in die 60 °C warme Lösung gegeben. Dabei werden etwa 50 nm CdS abgeschieden. Direkt im Anschluss werden die Proben für 5 min bei 80 °C in einem Ofen an Luft getempert.

Den Hetero-Partner des p-leitenden CIS-Absorbers bildet neben der n-leitenden CdS-Pufferschicht das transparente, hoch n-leitende ZnO. Die etwa 500 nm Al-dotiertes n^+ -ZnO ($N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) werden durch RF-Magnetron-Sputtern bei einer Leistung von 200 W abgeschieden. Der Druck in der Kammer beträgt dabei etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einem Ar-Fluss von 10 sccm. Die Depositionsgeschwindigkeit liegt bei ca. 25 nm/min.

Als letzter Schritt wird ein fingerförmiger metallischer Frontkontakt aus Mo auf das ZnO gesputtert. Eine großflächige Abscheidung des Molybdäns wird dabei durch die Verwendung von Bedampfungsmasken aus Ni-Folie verhindert. Die 500 nm dicken Mo-Kontakte werden bei einer Leistung von 500 W, einem Ar-Fluss von 15 sccm und einem Druck von $8 \cdot 10^{-3}$ mbar durch RF-Magnetron-Sputtern aufgebracht.

5.2 Charakterisierung epitaktischer CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen

Da zur chemischen Charakterisierung der Absorberschichten als Standardverfahren RBS genutzt wurde, lag es nahe, auf diese Weise auch komplette Solarzellenstrukturen zu untersuchen. Abbildung 5.1 zeigt ein RBS-Spektrum in Verbindung mit einer schematischen Darstellung der Schichtfolge einer epitaktischen Dünnschichtsolarzelle mit CuInS_2 -Absorber auf einem einkristallinen Si(111)-Substrat. Im RBS-Spektrum sind die Anteile der einzelnen Elemente der funktionellen Schichten der Solarzelle farblich markiert. Die epitaktische CIS-Absorberschicht besitzt eine Dicke von 420 nm und ist nach dem KCN-Ätzschritt nahezu stöchiometrisch ($\text{Cu}_{0,99}\text{In}_{1,01}\text{S}_{2,0}$). Der Absorber ist bedeckt von einer etwa 40 nm dicken CdS-Pufferschicht und einer 620 nm dicken Fensterschicht aus Al-dotiertem ZnO. Der metallische Frontkontakt aus Mo und der Ga/Al-Rückkontakt sind bei dieser Struktur noch nicht aufgebracht.

Abbildung 5.2a) zeigt die Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops (REM) von einer epitaktischen CIS-Absorberschicht nach dem Ätzen mit KCN. Die aus RBS-Messungen resultierende Schichtdicke beträgt 1,5 μm , die chemische Zusammensetzung

¹Segregation: Ausscheidung

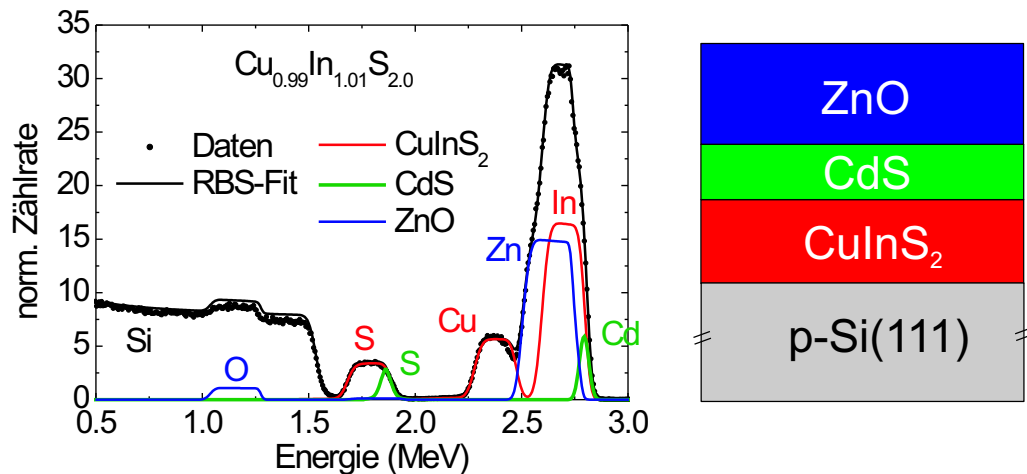


Abb. 5.1: RBS-Spektrum und schematische Darstellung der Schichtfolge einer epitaktischen CuInS_2 -Dünnschichtsolarzelle auf einem einkristallinen $\text{Si}(111)$ -Substrat. Die Primärenergie der He-Ionen betrug 3,5 MeV.

ist mit $\text{Cu}_{1,04}\text{In}_{0,96}\text{S}_{2,15}$ leicht Cu-reich. Bei dem nur leicht Cu-reichen Wachstumsregime — $\text{Cu}_{1,06}\text{In}_{0,94}\text{S}_{2,47}$ war das RBS-Ergebnis vor dem KCN-Ätzschrift — ist die Morphologie dieses Absorbers unzureichend. Die REM-Aufnahme zeigt deutlich, dass nach dem Ätzen keine geschlossene Schicht vorliegt, sondern zwischen den einzelnen CIS-Kristalliten deutliche Löcher (engl.: pinholes) zu beobachten sind. Erklärbar sind die Löcher durch CuS -Segregationen, die sich nicht nur an der Oberfläche des epitaktischen Absorbers gebildet haben, sondern auch an den Korngrenzen der einzelnen Kristallite. Da die Segregationen beim KCN-Ätzen entfernt werden, entstehen die im REM sichtbaren Löcher. Über diese bilden sich Kurzschlüsse (engl.: shunts), die die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle negativ beeinflussen. In Abbildung 5.2b)

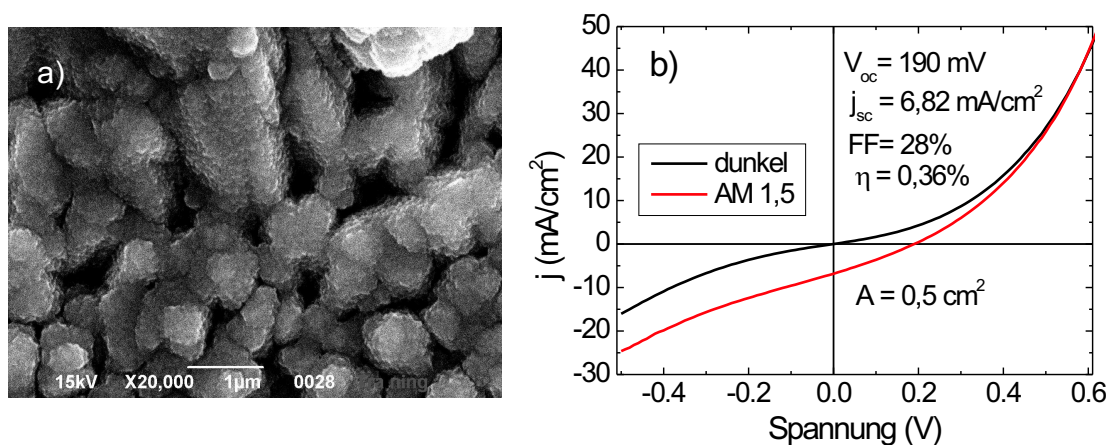


Abb. 5.2: a) REM-Aufnahme und b) Stromdichte-Spannungs-Charakteristik einer epitaktischen CuInS_2 -Dünnschichtsolarzelle mit kurzgeschlossenem Absorber, der nur leicht Cu-reich präpariert wurde. Die Dicke beträgt $1,5 \mu\text{m}$.

ist die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik einer solchen Dünnschichtsolarzelle mit Kurzschlüssen im Absorber dargestellt, in der die negativen Auswirkungen der Löcher deutlich werden. Die Hellkennlinie wurde dabei unter standardisierten Beleuchtungsbedingungen mit einer integrierten Strahlungsleistung von 1000 W/m^2 (AM 1,5) aufgenommen. Für die elektrische Charakterisierung der Solarzellen wurden die Substrate durch mechanisches Ritzen in einzelne Solarzellen mit einer Fläche von je $5 \times 10 \text{ mm}^2$ aufgeteilt. Die unzureichende strukturelle Qualität des Absorbers wirkt sich auf alle Parameter der Solarzelle negativ aus. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich infolge von Rekombination über Grenzflächenzustände in der Bandlücke am p-n-Übergang die Leerlaufspannung verringert [124–126]. Durch strukturelle Mängel entstehen Defekte im Volumenmaterial des Absorbers, die als Rekombinationszentren wirken. Dadurch verkürzen sich die Diffusionslängen der photogenerierten Ladungsträger im Absorber und der Photostrom sinkt beträchtlich. Die Kurzschlüsse verringern zudem den Parallelwiderstand der Zelle. Dies zeigt sich im schlechten Sperrverhalten des p-n-Übergangs bei negativen Spannungen in Abb. 5.2b).

Welchen Einfluss ein Cu-reicheres Absorberwachstum auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle hat, zeigt in Abb. 5.3 die Kennlinie der besten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten epitaktischen Dünnschichtsolarzelle auf CuInS_2 -Basis. Während der kurzgeschlossene CIS-Absorber aus Abb. 5.2 mit nur leichtem Cu-Überschuss gewachsen wurde und auch vor dem KCN-Ätzen mit einer Zusammensetzung von $\text{Cu}_{1,06}\text{In}_{0,94}\text{S}_{2,47}$ nur sehr leicht Cu-reich war, wurde die Absorberschicht in Abb. 5.3 stark Cu-reich präpariert. Die durch RBS ermittelte Zusammensetzung vor dem KCN-Ätzen betrug $\text{Cu}_{1,18}\text{In}_{0,82}\text{S}_{1,8}$. Nach dem Entfernen der CuS-Segregationen durch die KCN-Lösung war der Absorber nur noch leicht Cu-reich ($\text{Cu}_{1,05}\text{In}_{0,95}\text{S}_{2,09}$). Die durch

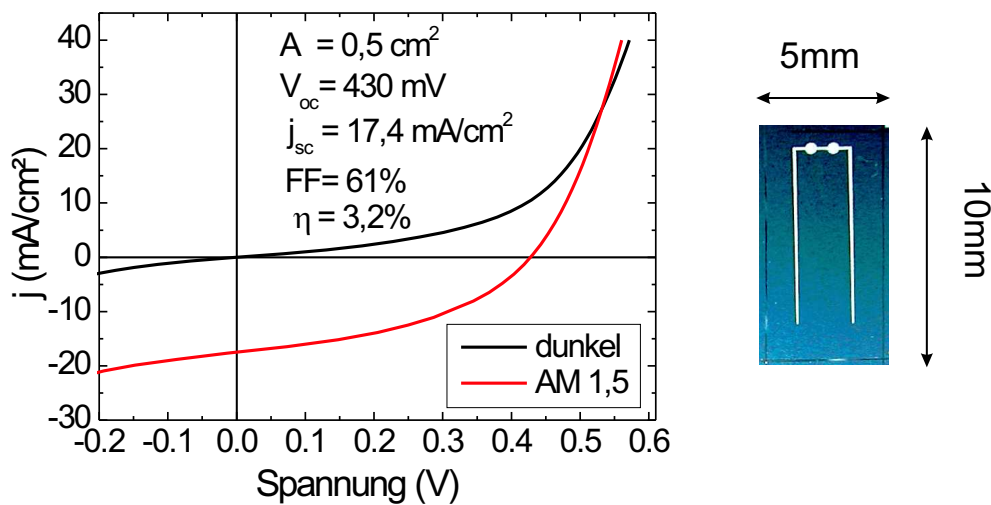


Abb. 5.3: Stromdichte-Spannungs-Charakteristik und Foto der besten epitaktischen CuInS_2 -Dünnschichtsolarzelle. Die Absorberdicke beträgt $1,43 \mu\text{m}$ und die chemische Zusammensetzung ist vor dem KCN-Ätzschritt mit $\text{Cu}_{1,18}\text{In}_{0,82}\text{S}_{1,8}$ stark Cu-reich.

die Cu-reiche Präparation verbesserten morphologischen Eigenschaften zeigen sich in den Solarzellenparametern in Abb. 5.3. So steigt die Leerlaufspannung auf $V_{oc} = 430 \text{ mV}$ und der Kurzschlussstrom auf $j_{sc} = 17,4 \text{ mA/cm}^2$. Der Wirkungsgrad von 3,2% in Abb. 5.3 ist der höchste mit einer epitaktischen CuInS_2 -Dünnschichtsolarzelle bis heute erreichte. Der mit 61% eher niedrige Füllfaktor kann durch den ebenfalls niedrigen Parallelwiderstand von $R_p = 94 \Omega$ erklärt werden [127], welcher wiederum auf das Vorhandensein von Kurzschlusspfaden schließen lässt. Die relativ zur Bandlücke geringe Leerlaufspannung der epitaktischen CIS-Zellen hängt vermutlich mit dem nicht optimalen Bandverlauf des Leitungsbandes am p-n-Heteroübergang zusammen. Hierzu ist zu bemerken, dass jedoch auch andere Konzepte epitaktischer Solarzellen auf der Basis von CuInS_2 -Absorbern in der Vergangenheit nicht erfolgreicher waren. So zeigte eine n-Si/p-CIS-Zellstruktur, bei der der p-n-Heteroübergang von epitaktischem p-CIS direkt auf einem n-leitenden Si(111)-Substrat gebildet wurde, mit $j_{sc} = 2,4 \text{ mA/cm}^2$ nur sehr geringe Photoaktivität [128].

5.3 Zusammenfassung von Kapitel 5

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein Prozess entwickelt, der es erlaubt, epitaktische CIS-Dünnschichtsolarzellen im Labormaßstab zu prozessieren. Die vorgestellten Untersuchungen an den epitaktischen Zellen zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie der epitaktischen CIS-Absorber und den elektrischen Eigenschaften der Solarzellen. So können nur sehr Cu-reich präparierte CIS-Schichten zu Zellen prozessiert werden, die nicht über Löcher im Absorber kurzgeschlossen werden. Ein empirischer Befund dieser Arbeit ist, dass auch mit den besten epitaktischen CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen keine Effizienzsteigerung gegenüber herkömmlichen polykristallinen CIS-Dünnschichtsolarzellen erreicht werden konnte. So betrug der maximal erreichte Wirkungsgrad 3,2% bei einer Leerlaufspannung von 430 mV und einer Kurzschlussstromdichte von $17,4 \text{ mA/cm}^2$. Die empirische Vorgehensweise bei der Bauteilentwicklung stößt hier an ihre Grenzen. Zusätzlichen Erkenntnisgewinn versprechen systematische optische Untersuchungen der Defektchemie und des Rekombinationsverhaltens epitaktischer Absorberschichten. Im Kapitel 6.1 (S. 48 ff.) werden diese Arbeiten ausführlich vorgestellt.

Kapitel 6

Defekt-korrelierte optische Eigenschaften von CuInS_2

In diesem Kapitel werden die defekt-korrelierten optischen Eigenschaften der CIS-Absorber untersucht. Dabei werden insbesondere die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen epitaktischen und polykristallinen Schichten herausgearbeitet. Die vorgestellten Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, insbesondere die Defektchemie und das Rekombinationsverhalten von CuInS_2 -Schichten zu charakterisieren. Hierbei entsteht ein detailliertes Bild der Bandlückenzustände intrinsischer Defekte, welches eine Korrelation zwischen den optischen Eigenschaften der Absorberschicht und der Effizienz der Solarzelle herstellen soll. Als ein wesentliches Ergebnis der detaillierten Photolumineszenzuntersuchungen konnte ein neues, erweitertes Modell intrinsischer Defekte in CuInS_2 erarbeitet werden, welches im Abschnitt 6.3 (S. 66 ff.) vorgestellt wird. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse zusammengefasst.

6.1 Epitaktische CuInS_2 -Schichten

6.1.1 Photolumineszenz in- und extrinsischer Defekte

Der folgende Abschnitt stellt die PL-Untersuchungen an epitaktischen CuInS_2 -Schichten vor. Um ein möglichst umfassendes Bild von den optischen Eigenschaften dünner, epitaktischer CIS-Filme auf einkristallinen Si(111)-Wafern zu bekommen, wurden nicht nur gänzlich unbehandelte Absorberschichten untersucht, sondern auch solche, die diversen Nachbehandlungen unterzogen wurden bis hin zu vollständig prozessierten Solarzellen. Alle diese Nachbehandlungen, wie z.B. die Temperung an Luft oder in Schwefel-Atmosphäre sowie die Eindiffusion von Kupfer oder die Niederenergie-Implantation von Wasserstoff, wurden mit dem Ziel durchgeführt, defektinduzierte, strahlende Übergänge zu modifizieren und über ihr Verhalten zu identifizieren. Dazu dienten auch Experimente, in denen das $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis variiert wurde.

6.1.1.1 Einfluss der Zusammensetzung

Aus der Literatur ist bekannt, dass kupferhaltige Chalkopyrite eine große Toleranz gegenüber Stöchiometrieabweichungen aufweisen. Entsprechende Untersuchungen finden sich bei Bauknecht [44] für reines CuGaSe_2 und bei Rega [129] für das quaternäre Mischsystem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Für CuInS_2 -Einkristalle existieren umfangreiche Arbeiten von Binsma und Mitarbeitern [15] und [63].

Dass sich sowohl unterschiedliche Zusammensetzungen als auch verschiedene Schritte zur Nachbehandlung auf die optischen Eigenschaften der unbehandelten CuInS_2 -Schichten auswirken, sollen die Abbildungen 6.1 und 6.2 verdeutlichen. Hierin sind PL-Spektren von unbehandelten epitaktischen CIS-Absorberschichten (Abb. 6.1) und von Solarzellen (Abb. 6.2), die aus eben diesen Schichten prozessiert wurden, dargestellt. Die Schichtdicke der vier unterschiedlichen Proben variiert in beiden Abbil-

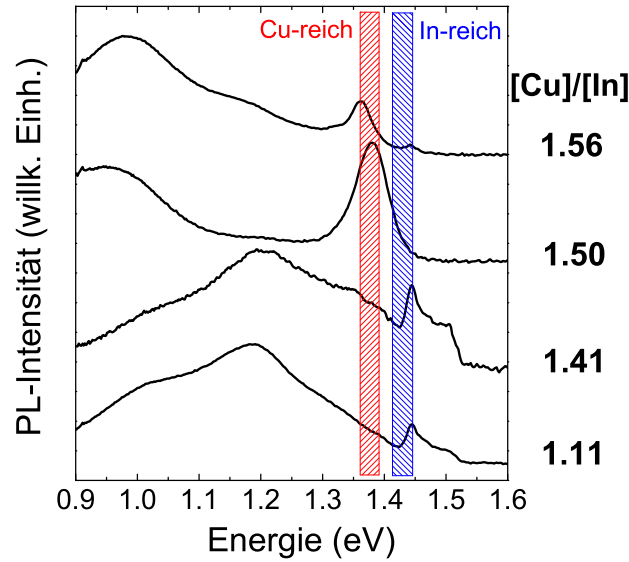


Abb. 6.1: PL-Spektren unbehandelter, epitaktischer CuInS_2 -Schichten mit verschiedenen $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnissen, die mit RBS-Messungen bestimmt wurden. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5\text{ K}$, $P_{exc} = 150\text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514\text{ nm}$.

dungen von unten nach oben von 1,8 über 1,5 und 2,4 bis hin zu $3,4\text{ }\mu\text{m}$. Außerdem wächst das $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis in Abbildung 6.1 — das ebenso wie die Schichtdicke aus RBS-Messungen resultiert — von 1,11 bis auf 1,56 an. Der gemessene Cu-Überschuss spiegelt sich auch in den sichtbaren Signaturen der vier PL-Spektren wider. So zeigen die beiden Cu-reichsten Proben ein deutliches Lumineszenzsignal im Bereich zwischen 1,35 und 1,39 eV (rot schraffiert), in dem die von Binsma und Mitarbeitern [15] identifizierten PL-Signaturen für Cu-reiches CIS auftraten. Obwohl die beiden anderen Schichten laut RBS-Messungen zumindest auch leicht Cu-reich sein sollten, zeigen die PL-Spektren ein Signal im Bereich zwischen 1,41 und 1,44 eV (blau schraffiert), in dem die aus der Literatur [15] bekannten typischen Signaturen für In-reiches CIS auftraten.

Im Bereich zwischen 0,95 und 1,2 eV findet man bei allen vier Spektren sehr breite Emissionsbanden, die tiefen Störstellen zugeordnet werden können. Außerdem zeigen die beiden unteren Proben in Abbildung 6.1 eine Schulter auf der hochenergetischen Seite des Spektrums bei etwa 1,52 eV, die aufgrund ihrer energetischen Lage und ihrer Leistungsabhängigkeit als bisher unbekannter free-to-bound-Übergang identifiziert wurde (vgl. Kap. 6.1.2 S. 57 ff.).

Welchen Einfluss die verschiedenen Schritte der Prozessierung zu Solarzellen auf die unbehandelten Absorberschichten haben, soll mit Abbildung 6.2 verdeutlicht werden. Darin sind die PL-Spektren von epitaktischen Solarzellen zu sehen, die aus den in Abbildung 6.1 gezeigten, unbehandelten Proben hergestellt wurden. Außerdem ist auch für diese Proben das aus RBS-Messungen resultierende $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis der CIS-Absorberschichten angegeben, in diesem Fall jedoch nach einem KCN-Ätzschritt und nicht wie in Abbildung 6.1 von unbehandelten Schichten. Auffällig ist, dass sich die

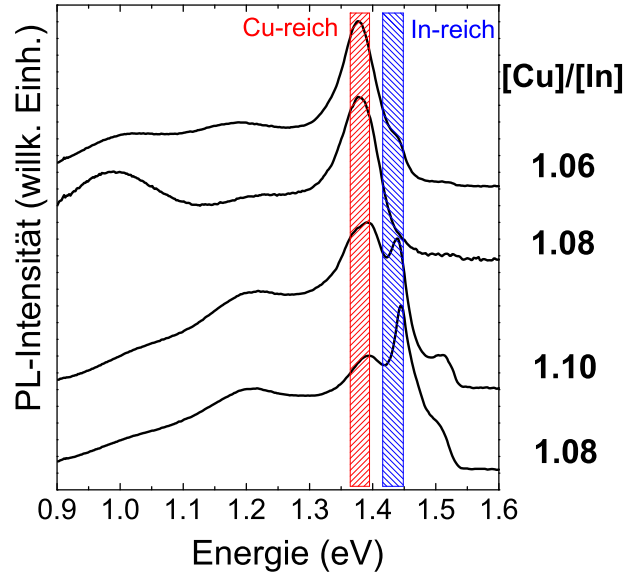


Abb. 6.2: PL-Spektren epitaktischer CuInS_2 -Schichten zu Solarzellen prozessiert mit verschiedenen $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnissen, die mit RBS-Messungen nach dem KCN-Ätzschritt bestimmt wurden. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5 \text{ K}$, $P_{exc} = 150 \text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$.

chemische Zusammensetzung der Proben in Abbildung 6.2 hinsichtlich des $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisses nach dem KCN-Ätzen ändert. Der scheinbare Cu-Überschuss, der an den unbehandelten CIS-Schichten in Abbildung 6.1 gemessen wurde, ist vollständig verschwunden. Statt dessen zeigen alle Proben in Abbildung 6.2 ein nahezu stöchiometrisches $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis. Der Grund hierfür liegt offenbar in der vollständigen Entfernung der CuS -Segregationen auf der Oberfläche und im Inneren der Proben durch den nasschemischen Ätzschritt mit KCN. Besonders die unteren beiden PL-Spektren in Abb. 6.2 weisen gleichzeitig die von Binsma und Mitarbeitern identifizierten Signaturen für Cu- und In-reiches CuInS_2 auf. Außerdem ist beim Vergleich von Abb. 6.1 und

6.2 festzustellen, dass sich die Intensitätsverhältnisse nach der Prozessierung zu Solarzellen deutlich zu Gunsten der Lumineszenz flacher Störstellen im Bereich um 1,4 eV verschiebt und die relative Intensität in diesem Bereich zunimmt. Bei den unbehandelten Proben in Abb. 6.1 wurden die Spektren meist von breiten Lumineszenzbanden tiefer Störstellen im Bereich von 0,9 bis 1,2 eV dominiert. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die Passivierung tiefer Störstellen durch einen oder mehrere Schritte während der Prozessierung zu Solarzellen sein.

6.1.1.2 Temperung an Luft

Mit den epitaktischen Solarzellen wurden verschiedene Temperexperimente durchgeführt, um den Temperatureinfluss auf die optischen Eigenschaften der epitaktischen Absorberschichten während der Prozessierung zu Solarzellen zu untersuchen. Dabei wurden die Solarzellen einerseits unterschiedlich lange einer konstanten Temperatur von 200 °C ausgesetzt und andererseits verschiedenen Temperaturen für einen konstanten Zeitraum von zwei Minuten. Alle Temperexperimente wurden an Luft durchgeführt. Anschließend wurde an den Proben PL gemessen. Abbildung 6.3 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für eine der untersuchten Solarzellen. Um den Temperatureinfluss auch auf die optischen Eigenschaften der unbehandelten CIS-Absorber zu verdeutlichen, ist in Abbildung 6.3a) zum Vergleich ein Spektrum einer unbehandelten, also unprozessierten epitaktischen CuInS_2 -Absorberschicht eingezeichnet. Die mit „ungetempert“ bezeichneten Spektren stammen von einer Solarzelle, die keiner weiteren Temperaturbehandlung unterzogen wurde. In Abbildung 6.3a) fällt auf, dass allein die verschiedenen Prozessierungsschritte auf dem Weg zur Solarzelle das Erscheinungs-

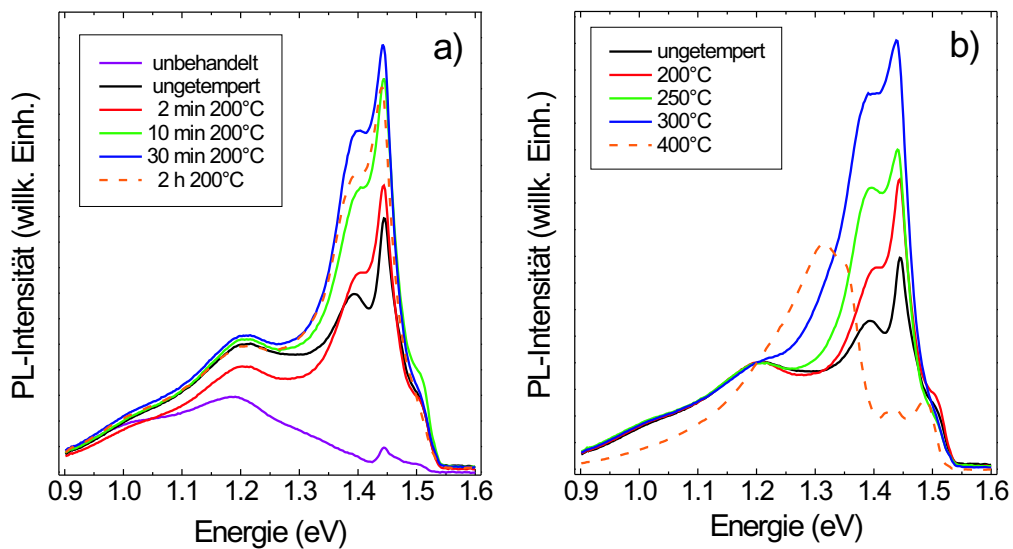


Abb. 6.3: PL-Spektren epitaktischer CuInS_2 -Schichten zu Solarzellen prozessiert und a) zeitabhängig getempert bei 200 °C bzw. b) temperaturabhängig für zwei Minuten. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5 \text{ K}$, $P_{exc} = 150 \text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$.

bild der PL-Spektren vollständig verändern. Die Intensitäten der gezeigten Spektren entsprechen den gemessenen und wurden für die Darstellung nicht verändert. So lässt sich feststellen, dass sich das Verhältnis von tiefer zu flacher Störstellenlumineszenz vor und nach der Prozessierung nahezu umkehrt. Wird das Spektrum der unbehandelten Schicht eindeutig von einem breiten Lumineszenzband tiefer Störstellen von 0,9 bis 1,2 eV dominiert und der Beitrag flacher Störstellen um 1,45 eV ist sehr gering, ändert sich die Situation nach der Prozessierung vollständig. So werden alle Spektren von Solarzellen im Wesentlichen von zwei Peaks flacher Störstellen bei Energien von 1,4 und 1,45 eV dominiert. Außerdem sieht man, dass die Intensität dieser Peaks mit zunehmender Temperzeit ansteigt, während sich das Signal der tiefen Störstellen nicht ändert. Auch das Verhältnis der Intensitäten der Peaks bei 1,4 und 1,45 eV bleibt trotz Temperung unverändert. Dabei erreicht der Intensitätsanstieg bei einem Zeitraum von etwa 30 min ein Maximum, da die Amplitude nach zwei Stunden bei 200 °C wieder abnimmt.

Einen ähnlichen Einfluss wie die Temperzeit auf die Intensität hat auch die Temperatur, der die Solarzellen ausgesetzt wurden [Abb. 6.3b)]. Bis einschließlich 300 °C steigt nur die relative Intensität der Peaks bei 1,4 und 1,45 eV an, das Gesamterscheinungsbild der Spektren bleibt jedoch unverändert. Alle in Abb. 6.3b) dargestellten Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf den Peak bei 1,2 eV normiert. Festzustellen ist, dass offenbar unabhängig von der Zeit bis zu einer Temperatur von unter 400 °C eine Passivierung der tiefen Störstellen stattfindet, was zum relativen Intensitätsanstieg der Lumineszenz flacher Störstellen führt und durch einen oder mehrere Prozessschritte hervorgerufen wird. Im Bereich zwischen 300 und 400 °C finden dann offenbar zahlreiche Änderungen in der Defektstruktur der Solarzellen statt, da sich das Erscheinungsbild des 400 °C-Spektrums drastisch ändert. Dieses Spektrum einer bei 400 °C getemperten Solarzelle sieht denen der unbehandelten CuInS_2 -Schichten aus Abb. 6.1 qualitativ sehr ähnlich. Auch hier dominiert erneut der Anteil tiefer Störstellen das Spektrum. Über die Gründe hierfür kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, aber Interdiffusion von Bestandteilen der verschiedenen Schichten der Zelle unter dem Einfluss von Wärme ist nicht auszuschließen. So wäre es z.B. möglich, dass Al-Ionen aus dem n-leitenden ZnO durch die nur ca. 50 nm dicke CdS-Schicht in den CIS-Absorber diffundieren.

6.1.1.3 Eindiffusion von Kupfer

Ein weiterer Versuch defektinduzierte strahlende Übergänge zu identifizieren, wurde unternommen, indem nachträglich gezielt Kupfer in epitaktische CIS-Schichten eindiffundiert wurde. Hierzu wurde eine nur wenige nm dicke Cu-Schicht nachträglich auf eine KCN-geätzte CIS-Absorberschicht gesputtert, die danach bei 400 °C in einer Quarzglasampulle in Argonatmosphäre für 10 Minuten getempert wurde. Beim Sputtern wurde für 10 min mit einer Kathodenleistung von 100 W, einem Ar-Fluss von

20 sccm und bei einem Druck von 10^{-2} mbar gearbeitet. Unter dem Einfluss der Temperatur und durch ihre hohe Beweglichkeit sollten die Cu-Atome ins CuInS_2 diffundieren und auf diese Weise die Defektlumineszenz beeinflussen. Um einen deutlichen Effekt zu erzielen, wurde das Experiment an einer epitaktischen Probe vorgenommen, die in der Photolumineszenz In-reiche Merkmale zeigte. In Abbildung 6.4, wo beide Spektren auf den Peak bei 1,2 eV normiert sind, ist das Ergebnis dieses Nachbehandlungsschrittes zu sehen. Das als „unbehandelt“ bezeichnete Spektrum ist identisch mit dem untersten,

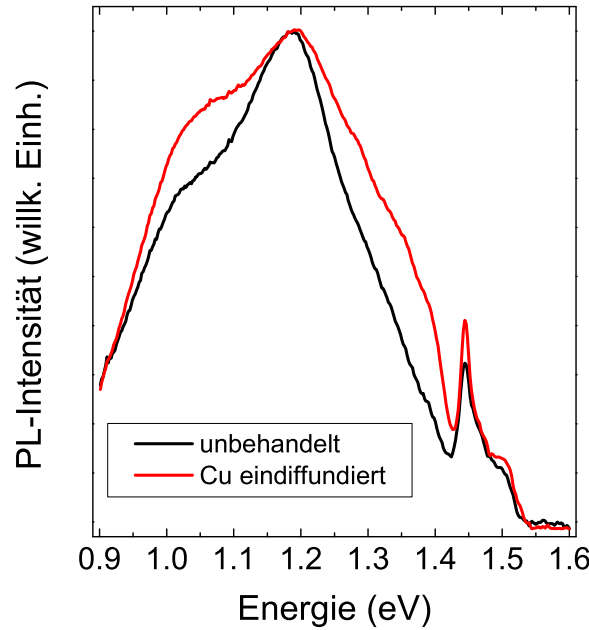


Abb. 6.4: PL-Spektren epitaktischer CuInS_2 -Schichten: unbehandelt bzw. KCN-geätzt und anschließend Cu eindiffundiert. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5\text{ K}$, $P_{exc} = 150\text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514\text{ nm}$ und normiert auf die Intensität bei 1,2 eV.

bereits in Abb. 6.1 (S. 49) gezeigten. Der Vergleich beider Spektren lässt erkennen, dass die nachträgliche Eindiffusion von Kupfer in Verbindung mit dem beschriebenen Tempersschritt kaum Einfluss auf die strahlenden Übergänge nimmt. Zwar sieht man, dass die relativen Intensitäten rechts und links des Peaks bei 1,2 eV leicht ansteigen, ähnlich wie die Lumineszenz bei 1,44 eV, jedoch sind diese Änderungen vergleichsweise schwach ausgeprägt. Die von Binsma und Mitarbeitern an CIS-Einkristallen beobachteten Signaturen für Cu-reiches CuInS_2 bei 1,35 und 1,39 eV [15] treten wenn überhaupt nur extrem schwach ausgeprägt als Schulter des dominierenden Peaks bei 1,2 eV auf.

6.1.1.4 Temperung in Schwefel-Atmosphäre

In einem weiteren Versuch, Defekte in epitaktischen CIS-Absorbern zu untersuchen, wurden einige unbehandelte Proben nachträglich für 30 min in S-Atmosphäre getempert. Diese Sulphurisierung erfolgte, wie auch der Wachstumsprozess selbst, in der MBE-Anlage. Der hierbei überstrichene Temperaturbereich lag zwischen 200 und 500 °C. Der Schwefeldruck in der Vakuumkammer wurde konstant bei etwa $4 \cdot 10^{-5}$ mbar gehalten. Abbildung 6.5 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Wie schon zuvor in

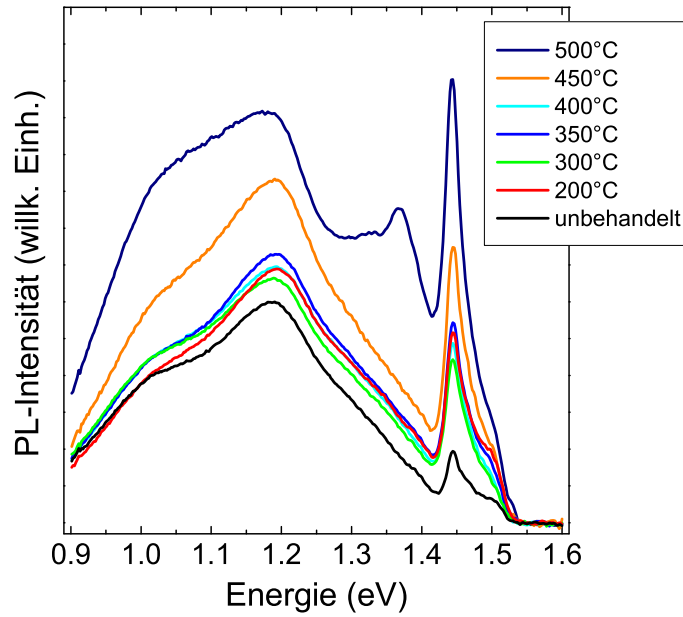


Abb. 6.5: PL-Spektren epitaktischer CuInS_2 -Schichten: unbehandelt bzw. nachträglich 30 min in Schwefel-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen getempert. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5$ K, $P_{exc} = 150$ mW und $\lambda_{exc} = 514$ nm.

Abbildung 6.4 ist auch hier in Abb. 6.5 zur besseren Vergleichbarkeit das Spektrum der unbehandelten Schicht eingezeichnet. Deutlich ist zu sehen, dass die Sulphurisierung bis zu einer Temperatur von 400 °C kaum nennenswerten Einfluss auf die Photolumineszenz hat. Einzig das schwache, relative Ansteigen der Intensität der flachen Störstellen bei etwa 1,45 eV fällt auf. Erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C zeichnen sich Unterschiede zu den anderen Spektren ab und die Defektlumineszenz über den gesamten Spektralbereich steigt mit wachsender Temperatur an. Hierbei wächst das Signal der hochenergetischen Beiträge, also der flachen Störstellen, stärker als das der tiefen. Jedoch sind bis zu einer Temperatur von einschließlich 450 °C keine zusätzlichen strahlenden Übergänge beobachtbar. Erst ab einer Sulphurisierungstemperatur von 500 °C erscheint bei einer Übergangsenergie von etwa 1,36 eV eine zusätzliche Struktur im Spektrum, die vorher gänzlich fehlte. Da dieser Peak jedoch schon bei der dargestellten Messtemperatur von 5 K nur recht schwach ausgebildet ist und bei temperaturabhängigen PL-Messungen, die an dieser Stelle nicht gezeigt werden, auch nicht bis

80 K sichtbar bleibt, kann über seine Ursache nur spekuliert werden. Aufgrund seiner energetischen Lage, kann man jedoch davon ausgehen, dass mindestens eine Störstelle am Übergang beteiligt ist. Anzumerken bleibt, dass der Einfluss der nachträglichen Sulphurisierung im untersuchten Temperaturbereich auf die optischen Eigenschaften der epitaktischen CIS-Absorber gering ausfällt.

6.1.1.5 Niederenergie-Wasserstoffimplantation

Im Zusammenhang mit der Untersuchung optischer Eigenschaften von Halbleitern, besonders auch bei Materialien für Solarzellen, wird häufig der Einfluss von Wasserstoff auf die optischen Eigenschaften studiert. Dabei muss der Wasserstoff nicht zwangsläufig implantiert werden, sondern kann auch z.B. durch reaktives Tempern in wasserstoffhaltiger Atmosphäre in den Halbleiterkristall eingebracht werden. So geschehen bei Dzionk und Mitarbeitern [130], wo der Einfluss der H-Konzentration auf die Leitfähigkeit von CuInS_2 untersucht wurde. Bei Töpfer und Mitarbeitern [72] standen die optischen Eigenschaften im Vordergrund. Es zeigte sich, dass Wasserstoff in der Lage ist, bestimmte Störstellen zu aktivieren und auf diese Weise einzelne Donator-Akzeptor-Übergänge zu beeinflussen. In Kapitel 2.2 (S. 14 ff.) wurden diese Ergebnisse bereits diskutiert.

Da der Einbau von Wasserstoff ins Kristallgitter offenbar vorrangig Einfluss auf bestimmte Störstellen nimmt und die elektrische Leitfähigkeit erhöhen kann, liegt die Überlegung nahe, auch epitaktische CIS-Absorber einer solchen Prozedur zu unterziehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Wasserstoff durch eine Niederenergie-Implantation in die Schichten implantiert. Durch frühere Experimente [131] konnte nachgewiesen werden, dass bei besonders niedrigen Implantationsenergien die Erzeugung zusätzlicher struktureller Defekte im Kristallgitter vermieden werden kann und außerdem Akzeptoren unter definierten Bedingungen passiviert werden können. Aus diesem Grund wurde eine kinetische Energie von nur 500 eV für die H_2^+ -Ionen gewählt. Das entspricht einer Energie von 250 eV pro Atom. Nach einem nasschemischen Ätzschritt mit zehnpromzentiger KCN-Lösung wurde die Implantation bei Raumtemperatur mit einer Dosis von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ausgeführt. In welcher Weise der so implantierte Wasserstoff die optischen Eigenschaften der epitaktischen CuInS_2 -Absorber beeinflusst, ist in Abbildung 6.6 ersichtlich. Hierzu wurden die Tieftemperatur-PL-Spektren vor bzw. nach der Implantation dargestellt. Die Intensitäten entsprechen denen der Messungen und wurden nicht nachträglich normiert.

Die unbehandelte Probe in Abb. 6.6 zeigt insgesamt vier unterschiedliche PL-Bänder bei folgenden Übergangsenergien: 1,48 eV (#1), 1,44 eV (#2), 1,2 eV (#6) und 1,0 eV (#7). Hierbei handelt es sich um dasselbe Spektrum, das bereits in den Abbildungen 6.1, 6.3a), 6.4 und 6.5 gezeigt wurde. Es wird deutlich, dass die H-Implantation zu einer generellen Erhöhung der Lumineszenzintensität und zur Passivierung tiefliegender Bandlückenzustände führt [132]. Das zeigt sich in der Verringerung der relativen In-

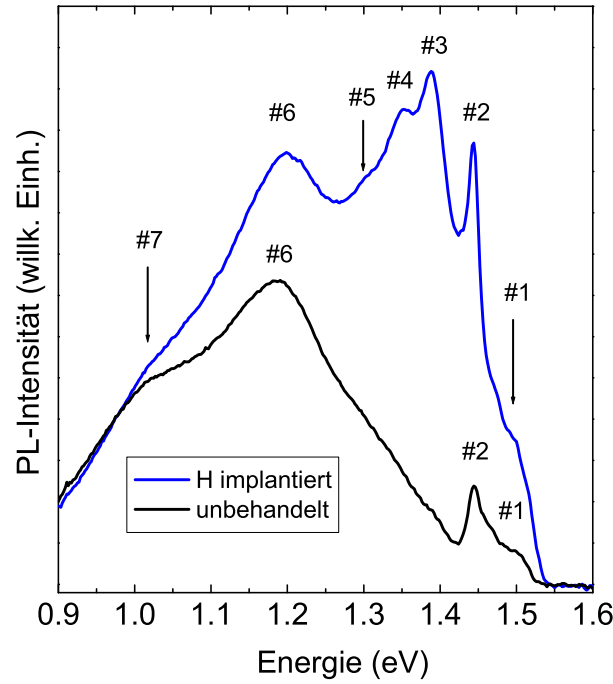


Abb. 6.6: PL-Spektren epitaktischer CuInS_2 -Schichten: unbehandelt bzw. einer Niederenergie-Wasserstoffimplantation nach KCN-Ätzschritt unterzogen. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5\text{ K}$, $P_{exc} = 150\text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514\text{ nm}$.

tensität der Übergänge #6 und #7, so dass energetisch höherliegende Peaks deutlicher hervortreten (#1 und #2). Außerdem werden drei zusätzliche Übergänge bei 1,39 eV (#3), 1,35 eV (#4) und 1,31 eV (#5) sichtbar.

Festzustellen bleibt, dass die H-induzierte Erhöhung der Intensität in der PL nicht wie bei Töpfer und Mitarbeitern [72] nur einen einzelnen Übergang betrifft. Diese Unterschiede lassen sich vermutlich durch die verschiedenen Kristallinitäten der Proben und durch die Art der H-Implantation erklären. Die energetischen Positionen der Linien #2, #3 und #4 stimmen mit denen aus den Untersuchungen von Binsma und Mitarbeitern [15] überein und geben Grund zu der Annahme, dass es sich hierbei um die gleiche Art von Donator-Akzeptor-Übergängen handelt. Dabei ist eine typische und gleichzeitig einzigartige Eigenschaft der epitaktischen CIS-Schichten dieser Arbeit das gleichzeitige Auftreten der Übergänge #2 und #3, während für In- bzw. Cu-reiche CIS-Volumen-Einkristalle entweder Peak #2 oder Peak #3 auftritt [15]. Übergang #6 wurde auch bereits in polykristallinem Solarzellenmaterial beobachtet [78] und [133], während Übergang #7 offenbar charakteristisch für epitaktische CIS-Schichten ist [134]. Über Peak #1 wurde in der Literatur bisher noch nicht berichtet.

6.1.1.6 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass unabhängig vom $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis die PL aller untersuchten unbehandelten epitaktischen CIS-Schichten von Lumineszenz tiefer Störstellen im Bereich von 0,95 bis 1,2 eV dominiert wird. Abhängig vom Cu-Überschuss treten außerdem im Bereich zwischen 1,35 und 1,44 eV gleichzeitig PL-Signaturen auf, die in der Literatur [15] bereits entweder Cu- oder In-reichem Material zugeordnet werden konnten. Exzitonische Lumineszenz war bei keiner epitaktischen Probe messbar.

Die Prozessierung zu Solarzellen ändert dieses Bild nicht grundlegend. Zwar nimmt die relative Intensität der Lumineszenz tiefer Störstellen ab und die Anteile zwischen 1,35 und 1,44 eV dominieren die Spektren, aber Exzitonen treten auch hier nicht auf. Das für die hier diskutierten epitaktischen Proben typische gleichzeitige Auftreten von PL-Signaturen für Cu- bzw. In-reiches Material, wird auch bei Solarzellen beobachtet. Auch die Auswirkungen verschiedener Temperexperimente auf die Photolumineszenz der untersuchten Solarzellen waren gering. Weder konnte das Auftreten zusätzlicher Peaks oder Signaturen beobachtet werden, noch änderte sich der generelle „Fingerabdruck“ der Spektren.

Bei der gezielten Nachbehandlung ausgesuchter epitaktischer Filme fiel das Ergebnis etwas differenzierter aus. Das Eindiffundieren von nachträglich aufgesputtertem Kupfer in eine epitaktische Probe mit Signaturen für In-reiches Material in der PL zeigte nur sehr geringe Auswirkungen auf das Spektrum. Auch der Einfluss nachträglichen Temperns in S-Atmosphäre blieb äußerst gering. Ein anderes Bild zeigte die Niederenergie-Wasserstoffimplantation. Hierdurch wurden tiefe Störstellen passiviert, was zum relativen Anstieg der Intensität flacher Störstellen und zur Ausbildung dreier zusätzlicher Übergänge führte. Auf diese Weise wurden im Spektrum der H-implantierten Probe sieben verschiedene Peaks sichtbar. Damit zeigte die Niederenergie-Wasserstoffimplantation den mit Abstand größten Einfluss auf die optischen Eigenschaften.

Um Aussagen über die Natur dieser beobachteten Übergänge machen zu können, müssen diese anhand typischer Merkmale identifiziert werden (vgl. Kap. 3).

6.1.2 Analyse der strahlenden Übergänge

6.1.2.1 Leistungsabhängige Photolumineszenz

Eine Möglichkeit mit Hilfe von Photolumineszenz strahlende Übergänge zu identifizieren, bietet sich, wenn die Anregungsleistung des Lasers variiert wird und die entsprechenden Änderungen in der Intensität der einzelnen Übergänge quantitativ untersucht werden. Alle im Folgenden gemachten Angaben über Laserleistungen beziehen sich auf die auf der Probe ankommenden Werte. Verluste auf dem Weg vom Laser zur Probe infolge von Reflexion oder Absorption sind hierbei berücksichtigt. Der Durchmesser des Laserspots auf der Probe betrug etwa 1 mm^2 . Da bei tiefen Temperaturen das Signal-

Rausch-Verhältnis besonders gut ist, wurden die leistungsabhängigen Experimente in der Regel bei einer Probentemperatur von 5 K durchgeführt.

Abbildung 6.7 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung für die H-implantierte epitaktische CIS-Schicht. Hierbei wurde die Laserleistung über einen Bereich von etwa zwei Dekaden von 5 bis 150 mW variiert. Neben den Spektren finden sich Angaben über die verwendeten Leistungen bzw. über die Normierungsfaktoren für die Darstellung. Die durchgezogenen blauen Linien in Abb. 6.7 sind das Ergebnis einer numeri-

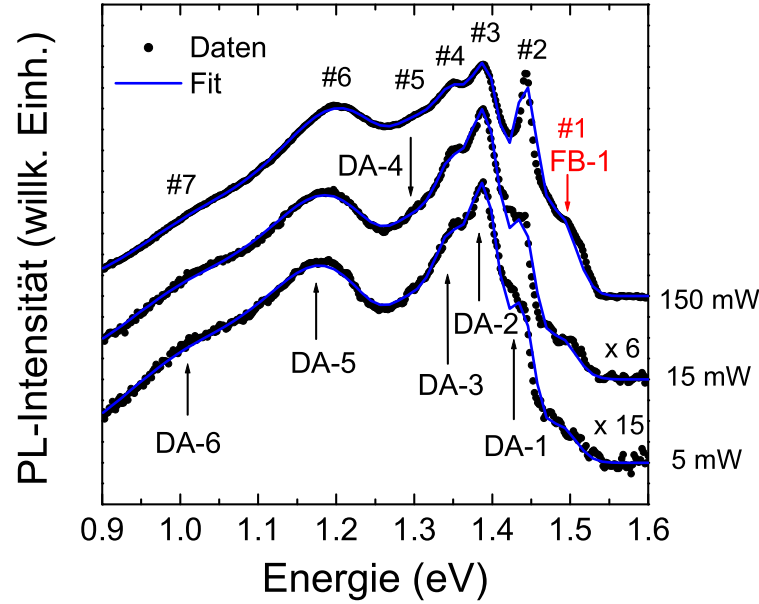


Abb. 6.7: Leistungsabhängige PL-Spektren einer epitaktischen CuInS_2 -Schicht nach einer Niederenergie-Wasserstoffimplantation. Variation der Laserleistung von $P_{exc} = 5$ mW über 15 bis 150 mW. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5$ K und $\lambda_{exc} = 514$ nm.

schen Anpassung der Messdaten (schwarze Punkte) durch eine Fitfunktion, bestehend aus sieben Gauß-verbreiterten Übergängen, bezeichnet mit #1 bis #7 entsprechend Abb. 6.6. Über den gesamten untersuchten Spektralbereich sowie für alle Leistungen konnte mit diesem Ansatz eine sehr gute Anpassung an die Messdaten erreicht werden. Lediglich im Spektrum, das bei 150 mW gemessen wurde, findet sich im Bereich von Übergang #2 eine kleine Abweichung in der Intensität. Für die minimale Leistung von 5 mW ergeben sich für die sieben Übergänge #1 bis #7 die in Tabelle 6.1 aufgelisteten Energien.

Die Identifikation der einzelnen Übergänge erfolgte zum einen durch deren leistungsabhängige Änderungen in der Intensität zum anderen durch die Verschiebung der Übergangsenergien. Die Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistung beschreibt Gleichung 3.11 aus Abschnitt 3.1.4 (S.30). Entsprechend den theoretischen Grundlagen aus diesem Kapitel lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Anregungsleistung P_{exc} und der PL-Intensität I_{PL} für Band-Störstellen-Übergänge (FB-

Tab. 6.1: Ergebnisse der numerischen Anpassung mit sieben Gauß-verbreiterten Übergängen an die leistungsabhängigen PL-Spektren aus Abb. 6.7. Alle Übergangsenergien resultieren aus der minimalen Anregungsleistung $P_{exc} = 5 \text{ mW}$ und einer Probentemperatur von $T = 5 \text{ K}$. Die Werte in den runden Klammern geben die Toleranz des Fits in meV an.

Übergang	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Art	FB-1	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DA-5	DA-6
Energie [eV]	1,485(3)	1,439(3)	1.392(3)	1,349(3)	1,309(3)	1,199(5)	1,034(5)

Übergänge) erwarten. Für Donator-Akzeptor-Übergänge (DA-Übergänge) wird dagegen ein sublinearer Zusammenhang erwartet [44], [135].

Die experimentell gefundene Abhängigkeit zwischen Anregungsleistung und PL-Intensität in doppelt-logarithmischer Auftragung zeigt Abbildung 6.8. Dabei wurden die Punkte im Diagramm mit einer linearen Funktion angepasst, deren Anstieg dem Exponenten k entspricht. Die ermittelten Werte für k für die einzelnen Übergänge sind im Diagramm angegeben. Sie stimmen sehr gut mit den theoretisch erwarteten überein [111]. So ergibt der lineare Fit $k \approx 1,0$ für den free-to-bound-Übergang FB-1 (#1) und $k \approx 0,8$ für die Donator-Akzeptor-Übergänge DA-2 bis DA-6 (#3 bis #7). Der

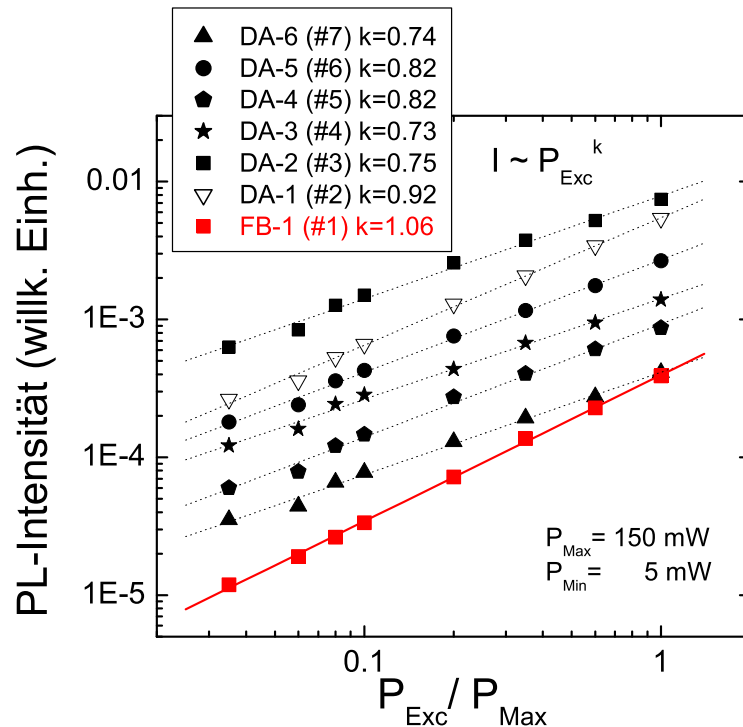


Abb. 6.8: Doppelt-logarithmische Auftragung der PL-Intensität als Funktion der Anregungsleistung P_{Exc} . Die Donator-Akzeptor-Übergänge DA-2 bis DA-6 zeigen eine sublineare Abhängigkeit, während der free-to-bound-Übergang FB-1 eine lineare Abhängigkeit zeigt. Die Intensitätsabhängigkeit k von DA-1 liegt zwischen der von FB-1 und DA-2 bis DA-6.

hochenergetischste DA-Übergang DA-1 (#2) nimmt mit einem Wert von $k = 0,92$ eine Sonderstellung ein. Seine Intensitätsabhängigkeit ist damit größer als die der anderen DA-Übergänge, aber kleiner als die von FB-1. Dieses Verhalten kann durch einen zweiten free-to-bound-Übergang FB-2 erklärt werden, der energetisch nur ca. 3 meV neben DA-1 liegt und erst bei höheren Temperaturen ab etwa 80 K beobachtet werden kann. Bei tiefen Temperaturen kann nicht zwischen DA-1 und FB-2 unterschieden werden. Im Kapitel 6.1.2.2 werden temperaturabhängige Untersuchungen diskutiert, die dieses belegen. Anzeichen für exzitonische Lumineszenz konnten weder in der H-implantierten Probe noch in einer anderen epitaktischen CIS-Schicht beobachtet werden.

Ein weiteres Ergebnis der leistungsabhängigen PL-Messungen und ein zusätzliches Identifikationsmerkmal für verschiedene Übergänge ist die Verschiebung der Übergangsenergie mit der Anregungsleistung (Blauverschiebung). Die entsprechenden Ergebnisse für die einzelnen Übergänge sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Der free-to-bound-Übergang FB-1 zeigt erwartungsgemäß keine Verschiebung der Energie [44], [129], während DA-1 bis DA-4 typische Werte von 2 bis 7 meV pro Dekade aufweisen ¹. Eine relativ starke Blauverschiebung von 14 bzw. 18 meV pro Dekade für DA-5 (#6) und DA-6 (#7) und deren große Linienbreite schon bei tiefen Temperaturen könnte darauf schließen lassen, dass es sich hierbei um mehrere, energetisch dicht beieinanderliegende Übergänge handelt, die im Spektrum nicht getrennt werden können.

Tab. 6.2: Blauverschiebung der Übergangsenergien ΔE pro Dekade variiertter Anregungsleistung, entsprechend den leistungsabhängigen PL-Spektren aus Abb. 6.7 (S. 58).

Übergang	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Art	FB-1	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DA-5	DA-6
$\Delta E/\text{Dekade}$ [meV]	0	2	2	5	7	14	18

In jedem Fall wird durch die Identifikation der Übergänge #2 bis #4 als Donator-Akzeptor-Übergänge DA-1 bis DA-3 die bereits von Binsma und Mitarbeitern [15] vorgenommene Zuordnung bestätigt. Übergänge mit ähnlichen Energien wie die der Peaks #6 und #7 mit 1,199 und 1,034 eV wurden bereits von Lewerenz und Dietz [92] beobachtet. Eine Identifikation dieser Linien als DA-Übergänge wurde dagegen bisher nicht vorgenommen. Auch über den free-to-bound-Übergang FB-1 wurde bisher in der Literatur nicht berichtet.

6.1.2.2 Temperaturabhängige Photolumineszenz

Neben den bereits vorgestellten leistungsabhängigen PL-Messungen können auch temperaturabhängige Untersuchungen verwendet werden, um strahlende Rekombinationen zu identifizieren. Besonders wenn einzelne Übergänge wegen ihrer großen Linienbreiten

¹für GaAs oder ZnSe werden Blauverschiebungen für DA-Übergänge von 1 bzw. 3,5 meV/Dekade beobachtet [136], [137]; für Cu(In,Ga)Se_2 Werte von 1,3 bis 11,7 meV/Dekade [138]

nicht exakt getrennt werden können oder wenn mehrere Übergänge energetisch sehr dicht beieinanderliegen, sind PL-Messungen bei verschiedenen Temperaturen hilfreich.

In Abbildung 6.9 sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen für die H-implantierte Probe dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde hier jedoch auf der Energieachse nur der Bereich ab 1,1 eV dargestellt. Aus demselben Grund sind nur Spektren bis zu einer Temperatur von 100 K zu sehen, obwohl bis zu einer Temperatur von 200 K gemessen wurde. Die Spektren zwischen 5 und 60 K wurden in Schritten von je 15 K aufgenommen. Eine nachträgliche Normierung der Intensitäten wurde nicht vorgenommen.

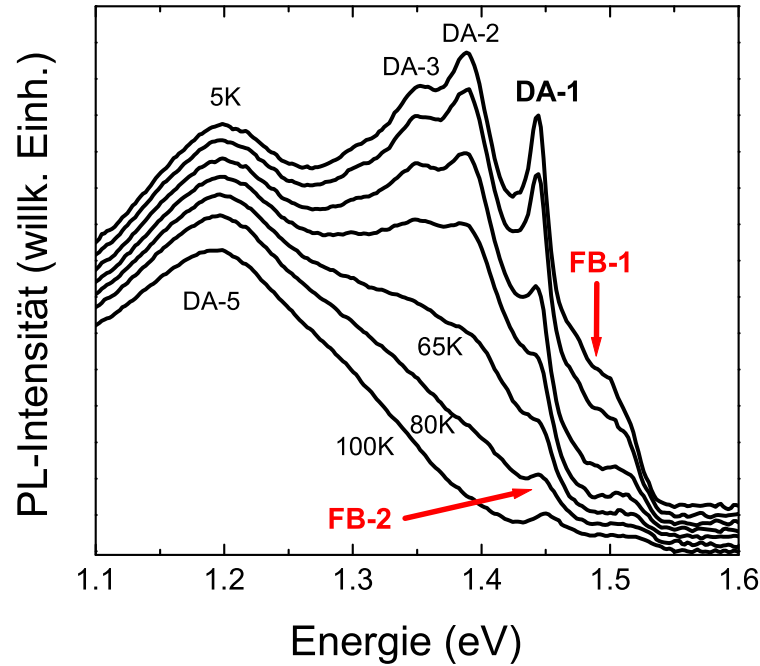


Abb. 6.9: Temperaturabhängige PL-Spektren der H-implantierten epitaktischen CuInS_2 -Schicht von 5 bis 100 K. Ab etwa 80 K wird ein zweiter free-to-bound-Übergang FB-2 sichtbar. Alle Spektren gemessen bei: $P_{exc} = 150 \text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$.

Auffällig in Abb. 6.9 ist, dass sich die Intensität von DA-1, DA-2, DA-3 und FB-1 mit steigender Temperatur verringert, bis für mehr als 80 K sowohl DA-2 als auch DA-3 nahezu vollständig verschwunden sind. Dieses typische Verhalten von DA-Übergängen kann durch die vollständige thermische Ionisierung der flachen Donatoren und Akzeptoren bei höheren Temperaturen erklärt werden. Im Gegensatz dazu bleibt DA-1 scheinbar auch bei Temperaturen oberhalb von 80 K sichtbar, während die beiden anderen DA-Übergänge (DA-2 und DA-3) vollständig thermisch ausgelöscht sind. Aufgrund der Beteiligung von tiefer in der Bandlücke liegenden Störstellen, die bei 100 K noch nicht thermisch ionisiert sind, bleibt die Intensität von DA-5 bis zu einer Temperatur von 100 K nahezu unverändert. Das scheinbar anormale Verhalten von DA-1 wird verständlich, wenn man annimmt, dass dieser Übergang bei tiefen Temperaturen noch

von einem intensitätsschwächeren free-to-bound-Übergang FB-2 überlagert wird. Aufgrund seiner, im Gegensatz zu DA-1, kleineren Intensität wird FB-2 erst nach der thermischen Auslöschung von DA-1 bei Temperaturen ab etwa 80 K sichtbar. Um das Verhalten der Intensitäten mit steigender Temperatur zu quantifizieren, wurden alle Spektren bis 200 K durch einen Fit mit sieben Gauß-förmigen Übergängen numerisch angepasst. Aus der energetischen Verschiebung der Übergangsenergie von FB-1 im Bereich von 5 bis 100 K folgt — unter der Annahme, dass die Energie von FB-2 im selben Temperaturbereich um den gleichen Betrag schieben sollte — für FB-2 eine Übergangsenergie von 1,436 eV bei einer Temperatur von 5 K.

Als Ergebnis der numerischen Anpassung sind in Abbildung 6.10 die Intensitätsverläufe ausgewählter Übergänge als Funktion der Temperatur aufgetragen. Bei Tem-

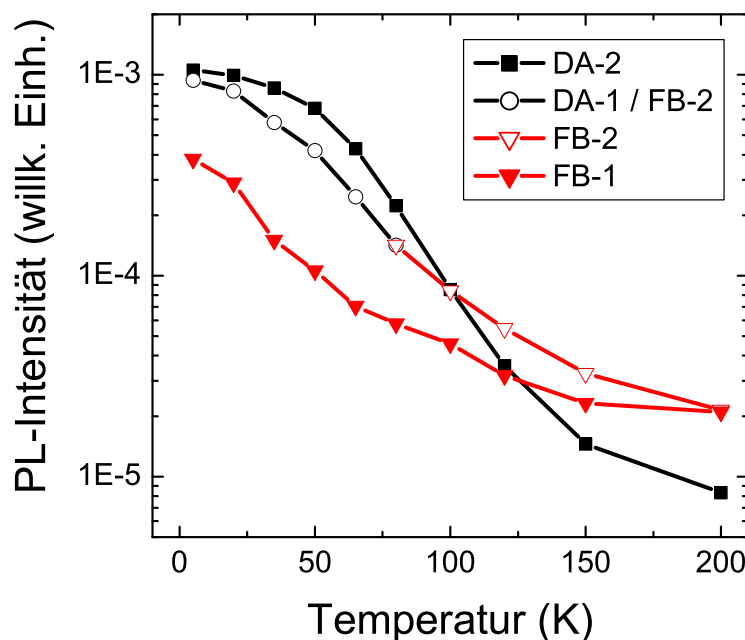


Abb. 6.10: PL-Intensität als Funktion der Temperatur für ausgewählte Übergänge. Bis etwa 80 K sind die Intensitätsverläufe von DA-1 und DA-2 sehr ähnlich. Oberhalb von 80 K gleicht sich der Verlauf von DA-1 dem von FB-1 an.

peraturen von 5 bis etwa 80 K verringert sich die Intensität von DA-1 in derselben Weise wie die von DA-2 als Folge der thermischen Auslöschung dieser beiden Übergänge. Ab etwa 80 K jedoch verläuft die Kurve von DA-1/FB-2 ähnlich wie die von FB-1. Der steile Abfall der Intensität bis ca. 80 K geht oberhalb dieser Temperatur in einen wesentlich flacheren Verlauf über, vergleichbar mit dem von FB-1. Dieses Verhalten führt zu der Annahme eines zweiten free-to-bound-Übergangs FB-2 an der energetischen Position von DA-1.

6.2 Polykristalline CuInS_2 -Schichten

6.2.1 Analyse der strahlenden Übergänge

Es soll nun der Frage nachgegangen werden, inwieweit sich die Kristallinität auf die optischen Eigenschaften auswirkt. Dazu werden im Folgenden die leistungs- und temperaturabhängigen PL-Messungen an polykristallinen CIS-Schichten vorgestellt.

Das stark unterschiedliche Rekombinationsverhalten von epitaktischem und polykristallinem Material wird in Abb. 6.11 deutlich, in der typische Tieftemperatur-PL-Spektren zu sehen sind. Spektrum (a) stammt hierbei von epitaktischem CIS nach einer Niederenergie-Wasserstoffimplantation (siehe Abb. 6.6, S. 56). Es ist repräsentativ für die Lumineszenzeigenschaften der epitaktischen Schichten und zeigt alle für dieses Material typischen defekt-korrelierten Übergänge. Spektrum (b) wurde bei 5 K an einer KCN-geätzten polykristallinen Probe gemessen und ist typisch für die untersuchten polykristallinen Schichten. Während bei den epitaktischen Filmen vorwiegend Lumineszenz tiefer Störstellen auftritt und keine exzitonischen Übergänge beobachtet werden, dominiert exzitonischer Lumineszenz die PL-Spektren der polykristallinen Proben. Lumineszenz tiefer Störstellen (0,9 – 1,35 eV) tritt bei keiner polykristallinen Probe auf.

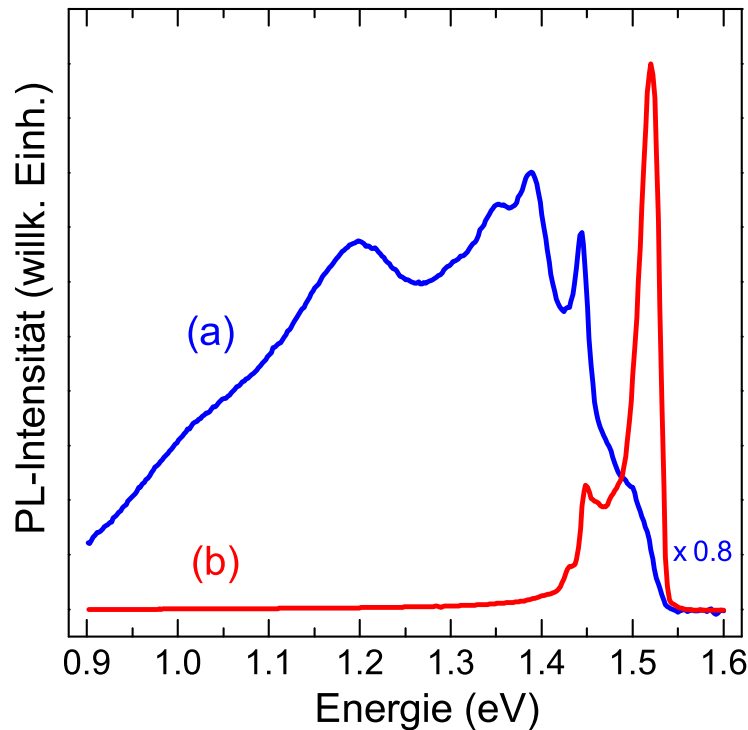


Abb. 6.11: Vergleich zweier PL-Spektren von (a) epitaktischem CIS nach H-Implantation mit (b) einer polykristallinen CIS-Schicht nach KCN-Ätzschrift. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5\text{ K}$, $P_{exc} = 150\text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514\text{ nm}$. Die Intensitäten wurden entsprechend der Angabe normiert.

Die Identifizierung der beobachteten Übergänge gelingt auch an den polykristallinen Proben über leistungs- und temperaturabhängige PL-Messungen. Abb. 6.12 zeigt die entsprechenden Spektren, die bei 5 K unter Variation der Anregungsleistung aufgenommen wurden. Die roten Linien sind das Ergebnis von numerischen Anpassungen der

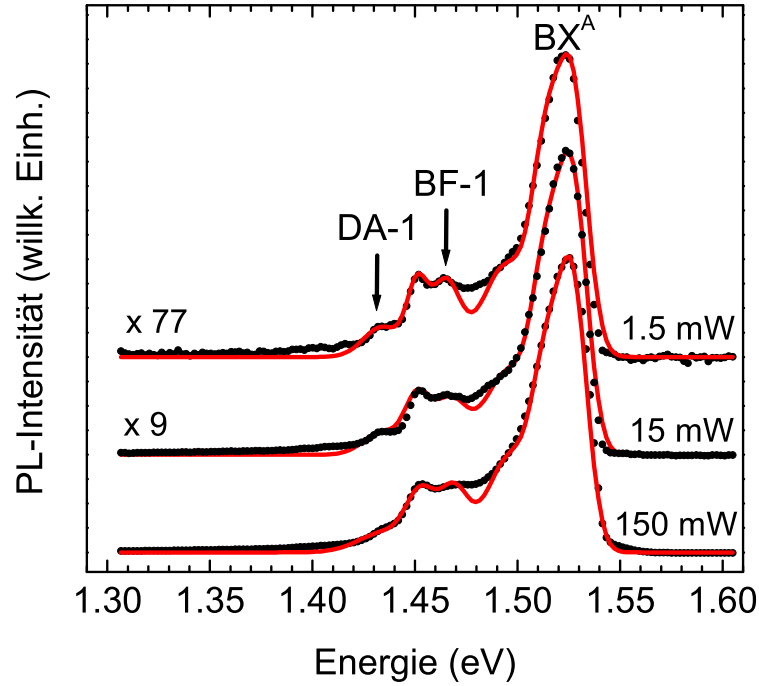


Abb. 6.12: PL-Spektren einer polykristallinen CIS-Schicht nach KCN-Ätzschritt gemessen bei verschiedenen Anregungsleistungen von 1,5 bis 150 mW. Die roten Linien sind das Ergebnis der numerischen Anpassung der gemessenen Spektren mit sechs Gauß-verbreiterten Übergängen. Alle Spektren gemessen bei: $T = 5 \text{ K}$ und $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$. Die Intensitäten wurden entsprechend der Angabe normiert.

Messdaten mit sechs Gauß-verbreiterten Übergängen. Für die minimale Anregungsleistung von 1,5 mW ergibt der Fit die Energien 1,435(3) eV, 1,465(3) eV und 1,527(3) eV für die mit DA-1, BF-1 und BX^A bezeichneten Übergänge.

Ganz analog zu den Untersuchungen an den epitaktischen Proben wurden auch die aus Abb. 6.12 ermittelten PL-Intensitäten in einem doppelt-logarithmischen Diagramm als Funktion der Anregungsleistung aufgetragen. Hierbei wurde für alle Übergänge das erwartete Verhalten festgestellt. Der Übergang DA-1 bei 1,435(3) eV, der ein Donator-Akzeptor-Übergang sein soll, zeigt das erwartete sublineare Verhalten. Eine ermittelte energetische Verschiebung des Peaks von 2 meV pro Dekade variiertter Anregungsleistung ist typisch für DA-Übergänge [136], [137] und stützt diese Annahme.

Der mit BF-1 bezeichnete Übergang zeigt nahezu lineares Verhalten seiner Intensität als Funktion der Anregungsleistung, was typisch für Störstellen-Band-Übergänge (BF-Übergang für engl.: bound-to-free) ist. Die energetische Verschiebung des Peaks von 2 meV pro Dekade variiertter Anregungsleistung unterstützt auch diese Annahme.

Der Peak bei 1,527 eV (BX^{A}) zeigt — in Übereinstimmung mit seiner exzitoni-schen Natur — keinerlei energetische Verschiebung bei der Variation der Anregungs-leistung. Temperaturabhängige PL-Messungen unterstreichen zusätzlich seinen exzi-tonischen Charakter. Hierzu ist in Abb. 6.13 die bandkanten nahe Lumineszenz der polykristallinen Probe bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Der offensichtlich

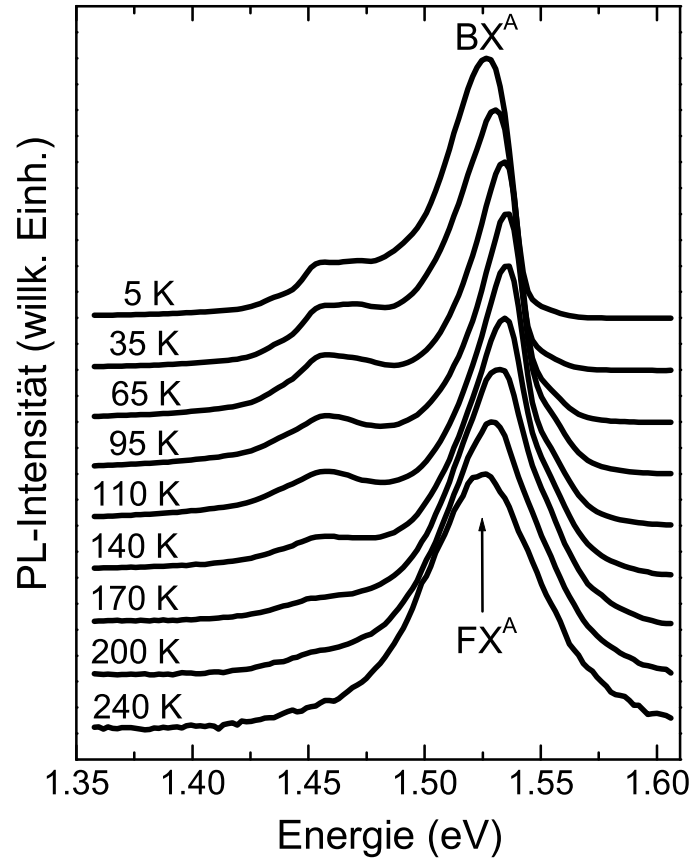


Abb. 6.13: PL-Spektren einer polykristallinen CIS-Schicht nach KCN-Ätzschritt gemessen bei verschiedenen Temperaturen von 5 bis 240 K. Der Übergang vom gebundenen (BX^{A}) zum freien (FX^{A}) A-Exziton ist indiziert. Alle Spektren gemessen bei: $P_{\text{exc}} = 150 \text{ mW}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ und normiert auf den Peak bei 1,53 eV.

exzitoni-sche Übergang bei 1,53 eV kann über den gesamten Temperaturbereich beobachtet werden. Bei $T = 5 \text{ K}$ dominiert das gebundene A-Exziton BX^{A} . Mit steigender Temperatur wird die Bindung des Exzitons an Störstellen thermisch aufgelöst und ausschließlich das freie A-Exziton FX^{A} mit einer etwas höheren Übergangsenergie bleibt oberhalb von etwa 100 K sichtbar. Dieses erklärt die scheinbare Blauverschiebung der Übergangsenergie von BX^{A} mit steigender Temperatur bis 100 K. Die in Abb. 6.13 sichtbare Rotverschiebung von FX^{A} bei höheren Temperaturen kann mit der Verringerung der Bandlücke mit steigender Temperatur erklärt werden. Neben der Rotverschiebung beobachtet man auch eine Linienverbreiterung. All diese Merkmale identifizieren diesen Übergang klar als exzitoni-sch.

Die gemessene Übergangsenergie von FX^A liegt für alle untersuchten polykristallinen CIS-Schichten wenige meV unter der, die in CIS-Einkristallen gemessen wurde [66]. Für die in den Abb. 6.12 und 6.13 dargestellte polykristalline Probe beträgt die Differenz 2 meV. Sie kann durch tensile Verspannungen der polykristallinen Schichten erklärt werden (siehe Kapitel 7, S. 69 ff.). Berücksichtigt man diese Differenz, passen die Übergänge BF-1 und DA-1 aus den polykristallinen Proben sehr gut in das im folgenden Abschnitt vorzustellende, neue Defektmodell für CIS.

6.3 Modell für intrinsische Defekte in CuInS_2

Auf der Basis der vorgestellten Ergebnisse der niederenergetischen Implantation von Wasserstoff in epitaktische CIS-Schichten und der Identifikation der beobachteten strahlenden Übergänge (Kap. 6.1.2, S. 57 ff.) wird im Folgenden ein neues, detailliertes Modell für intrinsische Defekte in CuInS_2 vorgestellt. Erweitert bzw. gestützt wird dieses durch detaillierte PL-Messungen an polykristallinen CIS-Schichten, die im Abschnitt 6.2 diskutiert wurden. Das neue Defektmodell beinhaltet, kombiniert und verbessert bestehende, weniger detaillierte Modelle anderer Autoren [15], [72] und [92] (siehe Abschnitt 2.2.3, S. 18 ff.).

In Abbildung 6.14 ist das neue Defektmodell für CuInS_2 zu sehen [139]. Es basiert auf der aus der Literatur bekannten Bandlücke für CIS von 1,555 eV bei 5 K [15] und der Kenntnis der Übergangsenergien der epitaktischen und polykristallinen Proben, gemessen mit einer Anregungsleistung von 5 bzw. 1,5 mW bei einer Temperatur von

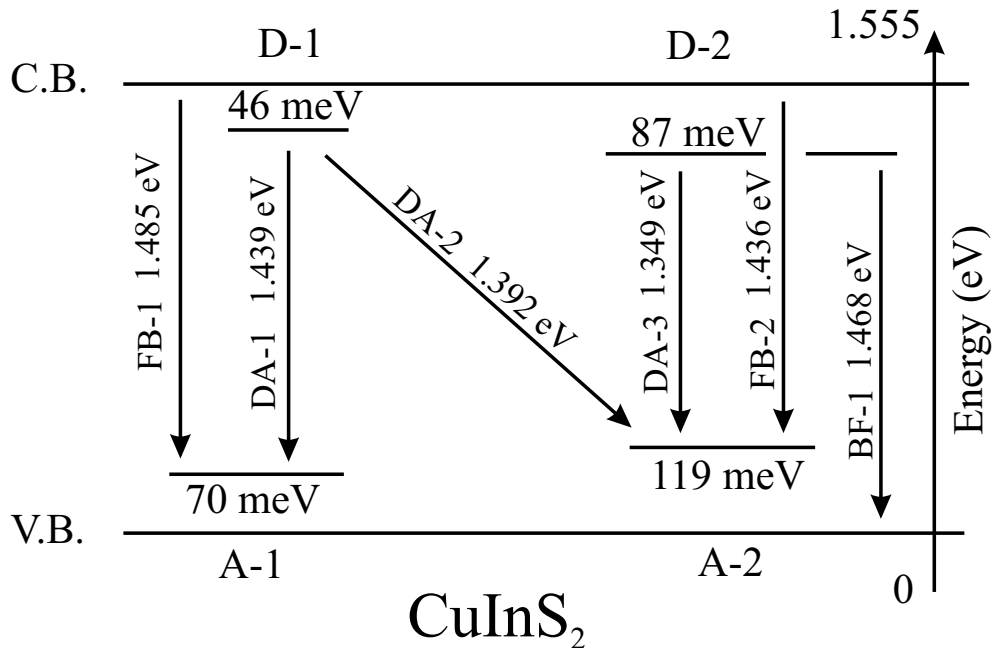


Abb. 6.14: Defektmodell für CuInS_2 bei $T = 5\text{ K}$ basierend auf sechs verschiedenen Übergängen. Das Modell beinhaltet zwei Donatorzustände D-1 und D-2 unterhalb der Leitungsbandkante (C.B.) und zwei Akzeptorzustände A-1 und A-2 oberhalb der Valenzbandkante (V.B.).

5 K. Zur Konstruktion des Modells wurden sechs verschiedene Übergänge benutzt, die sowohl in epitaktischem als auch polykristallinem CIS nachgewiesen wurden. Es enthält zwei Donatoren und zwei Akzeptoren. Der hochenergetischste free-to-bound-Übergang FB-1 mit einer Energie von 1,485 eV ergibt den flacheren Akzeptorzustand A-1, der sich 70 meV oberhalb der Valenzbandkante (V.B. für engl.: valence band) befindet. Analog dazu führt FB-2 mit 1,436 eV zum zweiten Akzeptor (A-2) 119 meV oberhalb des Valenzbandes.

Der flachere Donator D-1 — 46 meV unterhalb der Leitungsbandkante (C.B. für engl.: conduction band) liegend — resultiert aus dem energetisch höchsten Donator-Akzeptor-Übergang DA-1 in Verbindung mit dem flachen Akzeptor A-1. In Analogie zu unserem Defektmodell für CuGaS_2 [140] wird der Übergang DA-2 dem flacheren Donator D-1 und einem zweiten Akzeptor A-2 zugeordnet. Die daraus resultierende Position von A-2 wird außerdem durch den zweiten free-to-bound-Übergang FB-2 bestätigt. Der dritte DA-Übergang DA-3 ergibt in Verbindung mit A-2 den zweiten Donatorzustand D-2, 87 meV unterhalb der Leitungsbandkante liegend. D-2 wird außerdem durch den bound-to-free-Übergang BF-1 bestätigt.

Das Defektmodell wird selbstkonsistent durch die vorgestellten Daten der optischen Untersuchungen beschrieben. Dabei wird die energetische Lage eines jeden der vier Defektzustände von mindestens zwei verschiedenen Übergängen bestätigt. Insgesamt sechs verschiedene Übergänge drei unterschiedlicher Arten ergeben die energetischen Positionen der zwei verschiedenen Donator- und Akzeptorzustände. Das Modell beinhaltet und verbessert ein weniger detailliertes, von Binsma und Mitarbeitern [15] vorgestelltes. Die energetischen Positionen von D-1 und A-1 stimmen quantitativ mit Defektzuständen überein, die von Töpfer und Mitarbeitern [72] vorgeschlagen wurden und 43 meV unterhalb des Leitungsbandes bzw. 70 meV oberhalb des Valenzbandes liegen. Die genannten Autoren ordnen diese Defektzustände einer Schwefel- (D-1) und einer Kupfer-Leerstelle (A-1) zu. Binsma und Mitarbeiter [15] schlugen außerdem einen zweiten Akzeptor A-2 vor, der in Cu-reichem Material der In-Leerstelle zugeordnet wird.

6.4 Zusammenfassung von Kapitel 6

Mit Hilfe detaillierter temperatur- und leistungsabhängiger PL-Untersuchungen konnten in epitaktischem CIS, das einer Niederenergie-Wasserstoff-Implantation unterzogen wurde, zwei free-to-bound-Übergänge (FB-1 und FB-2) sowie weiterhin insgesamt sechs Donator-Akzeptor-Übergänge (DA-1 bis DA-6) identifiziert werden. Die PL der epitaktischen Proben zeigt ausschließlich defekt-korrelierte Übergänge. Exzitonische Lumineszenz konnte in keiner der untersuchten epitaktischen CIS-Schichten beobachtet werden. Somit ergibt sich eine Erklärung für die in Kap. 5 aufgezeigte Leistungsreserve epitaktischer CIS-Solarzellen. Die hohe Anzahl intrinsischer Defekte in den epitaktischen Absorbern führt zu einer erhöhten Rekombinationswahrscheinlichkeit für

die photogenerierten Ladungsträger und beeinträchtigt so die Leistungsfähigkeit der epitaktischen CIS-Dünnschichtsolarzellen. Die hohe Defektdichte in Verbindung mit dem vollständigen Fehlen exzitoner Lumineszenz kann möglicherweise durch eine große Anzahl von Stapelfehlern in den epitaktischen Schichten erklärt werden, wie sie etwa mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) nahe der Grenzfläche CIS/Si nachgewiesen werden konnten [28]. Eine besondere Form solcher strukturellen Fehler stellt die Koexistenz von Domänen mit entgegengesetzter Stapelfolge dar, die als Verzwillingung bezeichnet wird und mit RHEED an den epitaktischen Schichten beobachtet wurde (vgl. Abb. 4.3, S. 41). Naheliegender Zusammenhang zwischen der Verzwillingung und dem Auftreten einer strukturellen Metastabilität, der Koexistenz von Chalkopyrit- und CuAu-Ordnung. So haben Untersuchungen von Cieslak und Mitarbeitern [28] und [141] gezeigt, dass in epitaktischen CuInS_2 -Schichten auf Si(111)-Substraten die Chalkopyritstruktur und die metastabile CuAu-Ordnung nahezu gleichberechtigt koexistieren, bei einer gleichzeitigen, fast vollständigen Verzwillingung. Demgegenüber ist bei epitaktischen CuGaS_2 -Schichten, bei denen die CuAu-Phase nicht auftritt, die Verzwillingung stark unterdrückt. Es ist anzunehmen, dass die Bildung der Nichtgleichgewichtsstruktur der CuAu-Ordnung abhängig von kinetischen Prozessen während des Wachstums ist. Veränderte Wachstumsbedingungen können somit Einfluss auf die Ausbildung der CuAu-Ordnung und damit auf das Auftreten der strukturellen Metastabilität in epitaktischen CIS-Absorberschichten haben.

Im Gegensatz zu den epitaktischen Absorbern werden die Niedertemperatur-PL-Spektren der polykristallinen Proben von exzitoner Lumineszenz dominiert. Außerdem wurden zwei weitere Übergänge, ein Donator-Valenzband- (BF-1) und ein Donator-Akzeptor-Übergang (DA-1) identifiziert. Für alle untersuchten polykristallinen Proben wurde keinerlei Lumineszenz tiefer Störstellen, wie sie für epitaktische Proben dominant ist, beobachtet. Dieses Ergebnis lässt auf eine ausgezeichnete strukturelle Qualität der polykristallinen CIS-Schichten in Verbindung mit einer geringen Defektdichte schließen.

Auf der Basis dieser umfangreichen Untersuchungen wurde ein verbessertes Defektmodell für CuInS_2 entwickelt. Jedes Defektniveau ist hierbei durch mindestens zwei verschiedene Übergänge abgesichert. Insgesamt sechs Übergänge ergeben die energetische Position von je zwei verschiedenen Donatoren und Akzeptoren. Damit ist dieses Defektmodell das detaillierteste und genaueste, das bisher für CuInS_2 vorgestellt wurde. Es beinhaltet, kombiniert bzw. verfeinert die bislang in der Literatur etablierten Modelle anderer Autoren.

Kapitel 7

Exzitonen unter dem Einfluss von Verspannung in CuInS_2

7.1 Tensile Verspannungen in polykristallinen CIS-Schichten auf $\text{Si}(001)$ -Substraten

Bei der Herstellung heterogener Schichtsysteme kommt es häufig zur Ausbildung verschiedener Arten von Verspannungen. Die Gründe hierfür sind vor allem die in Heterosystemen häufig unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und aufgewachsener Schicht bzw. deren unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten [48]. Da es sich bei CuInS_2 auf Si um ein solches Heterosystem handelt, liegt es nahe, den Einfluss verschiedener Parameter auf mögliche Verspannungen zu untersuchen. Die hierzu durchgeführten Messungen und ihre Interpretationen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Dazu werden zunächst die untersuchten Proben und verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt. Daraufhin wird ein Überblick gegeben, wie der Einfluss von Verspannungen auf die optischen Eigenschaften von Halbleitern theoretisch beschrieben werden kann. Im Anschluss daran werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und interpretiert.

7.1.1 Proben und Messmethoden

Die vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf Untersuchungen an polykristallinen CuInS_2 -Schichten, abgeschieden auf Mo-beschichteten einkristallinen $\text{Si}(001)$ -Substraten. Alle hier diskutierten Proben wurden bei einer Substrattemperatur von 550°C (825 K) in der in Kapitel 4.1 (S. 37 ff.) beschriebenen MBE-Anlage hergestellt. Abbildung 7.1 skizziert den Aufbau und die Schichtreihenfolge der untersuchten polykristallinen Schichten. Neben den auf Mo abgeschiedenen CIS-Schichten, wurde eine polykristalline Probe auch direkt auf einem unbehandelten $\text{Si}(001)$ -Wafer gewachsen. Details zu allen untersuchten Proben sind in in Tabelle 7.1 dargestellt. Die Proben

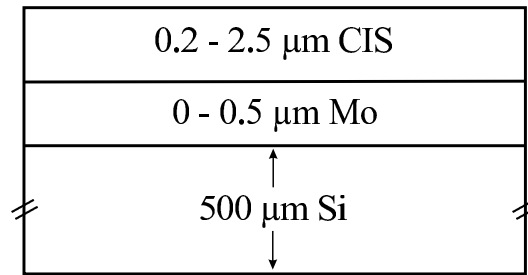


Abb. 7.1: Skizze des Aufbaus der polykristallinen CIS-Schichten auf $\text{Si}(001)$ -Substraten. Die Dicke der Mo-Schicht wurde zwischen 0, 200 und 500 nm variiert. Die Schichtdicke der polykristallinen CIS-Schicht betrug zwischen 0,2 und 2,5 μm . Detaillierte Informationen für die einzelnen Proben sind in Tabelle 7.1 zu finden.

unterscheiden sich also zum einen in der Dicke der polykristallinen CIS-Schicht und zum anderen in der Dicke der Molybdän-Schicht zwischen Si-Substrat und CIS. Somit

Tab. 7.1: Struktur und Aufbau aller untersuchten Proben: s.c. = Einkristall (engl.: single crystal), p.c. = polykristallin (engl.: polycrystalline). ^a Daten aus Referenz [66]

Probe	Bezeichnung	Struktur CIS	Schichtabfolge	Schichtdicken Si/Mo/CIS (μm)
#1	-	s.c. ^a	-	-
#2	CIS N209 e4a	p.c.	Si/Mo/CIS	500/0,2/2,5
#3	CIS N208 e4a	p.c.	Si/Mo/CIS	500/0,2/2,2
#4	CIS N207 e4a	p.c.	Si/Mo/CIS	500/0,2/1,5
#5	CIS N182 d3as	p.c.	Si/CIS	500/0/0,2
#6	CIS N206 d4b	p.c.	Si/Mo/CIS	500/0,2/0,2
#7	CIS N179 d5a	p.c.	Si/Mo/CIS	500/0,5/0,2

lassen sich die sechs Proben in zwei Gruppen einteilen bei denen jeweils ein Parameter systematisch variiert wurde:

- Variation der CIS-Schichtdicke bei einer konstant 200 nm dicken Mo-Schicht: Probe #2, #3, #4 und #6 bzw.
- Variation der Dicke der Mo-Schicht bei konstant 200 nm CIS-Schichtdicke: Probe #5, #6 und #7.

Alle polykristallinen Schichten wurden Cu-reich gewachsen. Die chemische Zusammensetzung sowie die Schichtdicke wurden mit Hilfe von Rutherford-Rückstreuung (RBS) bestimmt. Danach änderte sich das $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis von etwa 1,8 für unbehandelte Proben zu nahezu stöchiometrisch nachdem diese einen nasschemischen Ätzschritt mit KCN durchlaufen hatten. Nur KCN-geätzte Proben wurden nachfolgend weiter untersucht. Abbildung 7.2 zeigt stellvertretend für alle anderen polykristallinen Proben das RBS-Spektrum von Probe #4 nach besagtem KCN-Ätzschritt. Das ermittelte $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -

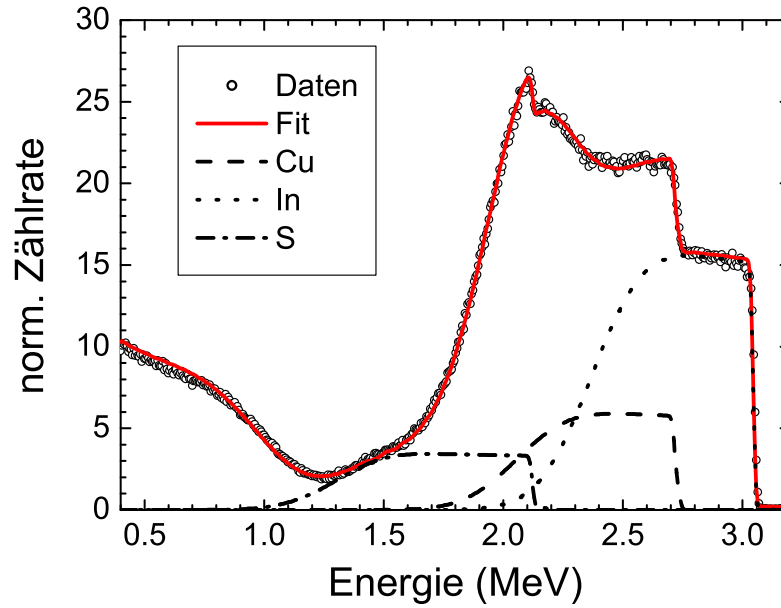


Abb. 7.2: RBS-Spektrum von Probe #4 nach KCN-Ätzschrift aufgenommen mit 3,5 MeV He^+ -Ionen. Neben den Messdaten und dem Fit wurden zusätzlich die Anteile der Elemente Cu, In und S am Spektrum eingezeichnet. Auf Mo und Si wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

Verhältnis ist mit einem Wert von 1,06 im Rahmen des Fehlers nahezu stöchiometrisch. Die Schichtdicke der polykristallinen CIS-Schicht beträgt $1,55 \mu\text{m}$. Für die Mo-Schicht resultieren 180 nm aus der Messung. Der relative Fehler bei der Auswertung der RBS-Spektren liegt typischerweise im Bereich von 5 %.

Photoreflexions- und Photolumineszenz-Messungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, das Auftreten von Verspannungen in den polykristallinen CIS-Schichten zu untersuchen. Als Maß für die Verspannung diente hierbei die Übergangsenergie exzitonischer Übergänge (A-, B-, C-Exziton). Die einzelnen Methoden zeichnen sich dabei durch folgende Parameter aus: Photolumineszenz wurde entweder mit Hilfe der 514 nm-Linie eines Ar^+ Lasers mit typischerweise 150 mW Leistung auf der Probe, oder mittels eines He/Ne-Lasers mit $\lambda_{exc} = 632,8 \text{ nm}$ und 1 mW Leistung auf der Probe angeregt. Im ersten Fall wurde außerdem ein He-Durchflusskryostat verwendet, mit dem temperaturabhängige Messungen im Bereich von 5 bis 290 K durchgeführt werden konnten. Bei Verwendung des He/Ne-Lasers lag die Proben temperatur stets konstant bei 80 K. Alle gemessenen Spektren wurden hinsichtlich der spektralen Empfindlichkeit des Systems korrigiert. Um PL und PR direkt miteinander vergleichen zu können, wurden alle PR-Spektren ebenfalls bei einer Temperatur von 80 K aufgenommen.

Röntgenbeugung (XRD) wurde benutzt, um die Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung und die Polykristallinität der CIS-Schichten zu charakterisieren. Die Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3 S. 34 ff.).

7.1.2 Theoretischer Hintergrund zu Verspannungen in Halbleitern

7.1.2.1 Auswirkungen auf die Lage der Valenzbänder

Verspannungen in Halbleitern haben Auswirkungen auf deren optische Eigenschaften, wie z.B. auf die Bandlücke, die Oszillatorstärke einzelner Übergänge oder deren energetische Aufspaltung. Die theoretische Grundlage für die Beschreibung dieser Phänomene liefert das quasi-kubische Modell von Hopfield [34]. Hierbei wird ein Modell der Valenzband-Struktur für hexagonale Halbleiterkristalle ausgehend von kubischen Kristallen abgeleitet. Rowe und Shay [35] erweiterten dieses Modell für Chalkopyrite, also tetragonale Kristalle. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Valenzbandstruktur ternärer Halbleiter von der ihrer verspannten binären Analoga abgeleitet werden kann. Hopfields quasi-kubisches Modell macht die Annahme, dass die von der hexagonalen Wurtzitstruktur stammende Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} äquivalent ist zu einer Aufspaltung der Valenzbänder in kubischer Zinkblendestruktur, hervorgerufen durch trigonal uniaxiale Verspannung. Weil sich die Hamilton-Funktionen [142], [143] für den Fall von trigonaler Verzerrung in Wurtziten und tetragonaler Verzerrung in Chalkopyriten formal gleichen, kann das quasi-kubische Modell für beide Systeme verwendet werden [35].

Ausgehend vom quasi-kubischen Modell Hopfields leiteten Bir und Pikus [144] die folgenden Ausdrücke für die Lage der drei obersten Valenzbänder am Γ -Punkt für Chalkopyritthalbleiter ab:

$$\Gamma_6 = \Delta_{cf} + \frac{1}{3}\Delta_{so} \quad (7.1)$$

$$\Gamma_{7\pm} = \frac{1}{2} \left(\Delta_{cf} - \frac{1}{3}\Delta_{so} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\Delta_{cf} - \frac{1}{3}\Delta_{so} \right)^2 + 2 \left(\frac{\Delta_{so}}{3} \right)^2}. \quad (7.2)$$

Die materialspezifischen Parameter Δ_{cf} und Δ_{so} bezeichnen hierbei die von der tetragonalen Verzerrung hervorgerufene Kristallfeldaufspaltung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Abweichung vom idealen c/a -Verhältnis infolge der Verzerrung des Tetraeders der nächsten Nachbaratome wird durch die Parameter Δ_{cf} und Δ_{so} berücksichtigt [34]. Die Bezeichnung der obersten Valenzbänder mit Γ_6 , Γ_{7+} bzw. Γ_{7-} resultiert aus gruppentheoretischen Überlegungen [145].

Für den Spezialfall, dass die Kristallfeldaufspaltung verschwindet ($\Delta_{cf} = 0 \text{ meV}$), was beispielsweise für die kubische Zinkblendestruktur der Fall ist, ergeben sich, entsprechend Gleichung 7.1 und 7.2, für die Valenzbänder folgende Beziehungen:

$$\Gamma_6 = +\frac{1}{3}\Delta_{so} \quad (7.3)$$

$$\Gamma_{7\pm} = -\frac{1}{6}\Delta_{so} \pm \frac{1}{2}|\Delta_{so}|. \quad (7.4)$$

Ohne Kristallfeld sind zwei der drei Valenzbänder also entartet. Bei positivem Δ_{so} sind Γ_6 und Γ_{7+} entartet, bei negativem Δ_{so} sind es Γ_6 und Γ_{7-} . Die Aufspaltung zwischen Γ_6 und dem nicht entarteten Γ_{7+} - bzw. Γ_{7-} -Valenzband ist gleich dem Betrag von Δ_{so} .

Ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung ($\Delta_{so} = 0 \text{ meV}$) ergibt sich aus den Gleichungen 7.1 und 7.2 ein weiterer Spezialfall für die Lage der Valenzbänder zueinander:

$$\Gamma_6 = \Delta_{cf} \quad (7.5)$$

$$\Gamma_{7\pm} = \frac{1}{2}\Delta_{cf} \pm \frac{1}{2}|\Delta_{cf}|. \quad (7.6)$$

Wieder ist bezüglich der Entartung auf das Vorzeichen der Kristallfeldaufspaltung zu achten. Für $\Delta_{cf} > 0$ gilt $\Gamma_6 = \Gamma_{7+} = \Delta_{cf}$ und $\Gamma_{7-} = 0 \text{ meV}$. Bei negativem Kristallfeld gilt $\Gamma_6 = \Gamma_{7-} = \Delta_{cf}$ und $\Gamma_{7+} = 0 \text{ meV}$. Die Aufspaltung der beiden nichtentarteten Valenzbänder ist jedoch immer gleich dem Betrag der Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} .

Für alle anderen Beträge von Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltung muss die resultierende energetische Aufspaltung der Valenzbänder berechnet werden. Die Energien der beiden Γ_7 -Valenzbänder relativ zum Γ_6 -Valenzband ergeben sich nach [16], [34], [35] und [146] zu:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cf}}. \quad (7.7)$$

Die relative Lage der Valenzbänder zueinander muss also bekannt sein, um den Einfluss von Verspannung auf die optischen Eigenschaften zu evaluieren. Als Parameter für die Verspannung dient die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} . Im vorliegenden Fall einer Mehrschichtstruktur wird die Verspannung entweder durch verschiedene Gitterkonstanten oder durch verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten induziert.

Für die Spin-Bahn-Aufspaltung von CuInS_2 wird in der Literatur [16], [66], [67] und [146] ein Wert von -19 meV angegeben. Deshalb wurden, entsprechend den Gleichungen 7.1 und 7.2, die relativen Energien der drei Valenzbänder Γ_6 , Γ_{7+} und Γ_{7-} als Funktion des Kristallfeldes für eine Spin-Bahn-Aufspaltung von $\Delta_{so} = -19 \text{ meV}$ berechnet und in Abbildung 7.3 aufgetragen. Wie bereits diskutiert, sind bei negativer Spin-Bahn-Aufspaltung für $\Delta_{cf} = 0 \text{ meV}$ die Valenzbänder Γ_6 und Γ_{7-} entartet. Die Aufspaltung zum Γ_{7+} -Valenzband beträgt genau 19 meV . Mit negativ wachsendem Kristallfeld wächst auch die Aufspaltung zwischen Γ_{7+} - und Γ_6 -Valenzband. Zu beachten ist, dass sich beim Übergang von positivem zu negativem Kristallfeld die Valenzbänder Γ_6 und Γ_{7-} kreuzen, weil sich unter dem Einfluss von Δ_{cf} ihre energetische Reihenfolge ändert. Dem gegenüber bleibt Γ_{7+} unabhängig von Δ_{cf} stets das oberste Valenzband.

Es ist zu beachten, dass ohne äußerlich einwirkende Verspannung Wurtzit- und Chalkopyritkristalle im Allgemeinen bereits eine Kristallfeldaufspaltung $\Delta_{cf} \neq 0$ aufweisen. Deshalb sind die drei Valenzbänder im Zentrum der Brillouin-Zone nicht entartet. Dem-

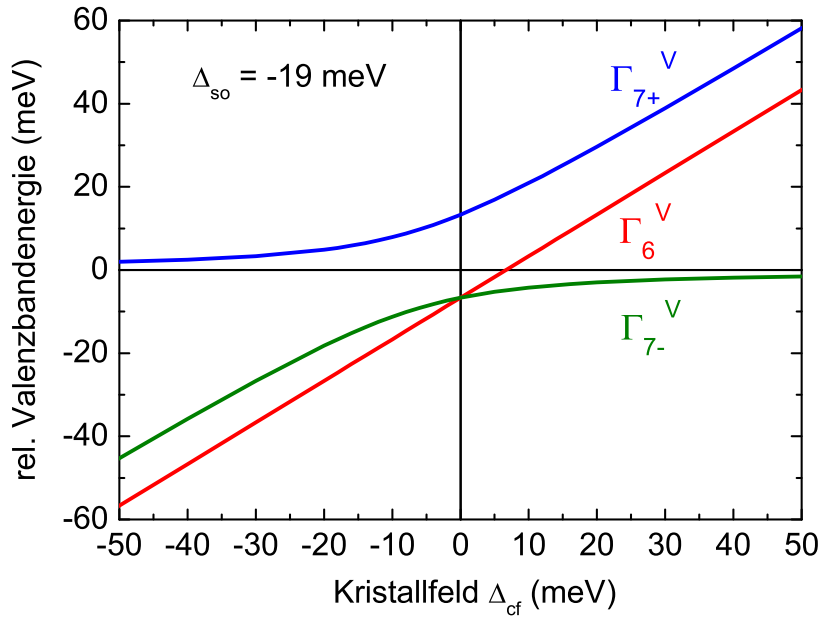


Abb. 7.3: Relative Valenzbandenergien am Γ -Punkt als Funktion des Kristallfeldes Δ_{cf} für eine Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta_{so} = -19$ meV entsprechend den Gleichungen 7.1 und 7.2.

gegenüber haben in kubischen Kristallen die Valenzbänder der schweren und leichten Löcher im Zentrum der Brillouin-Zone ohne äußere Verspannung dieselbe Energie. Das dritte Valenzband ist im Allgemeinen bei Zinkblendekristallen infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespalten. Wird $\Delta_{so} = 0$ meV angenommen, sind in Zinkblendekristallen am Γ -Punkt alle drei Valenzbänder entartet (siehe Abb. 2.4, S. 10). Unter dem Einfluss von Verspannung spalten die Valenzbänder der schweren und leichten Löcher auf. In diesem Sinne sind unverspannte Wurtzite und Chalkopyrite mit verspannten kubischen Kristallen vergleichbar [46]. Unter dem Einfluss äußerer Verspannung wächst oder verringert sich die Aufspaltung der Valenzbänder abhängig davon, ob es sich um Zug- (tensile) oder Druck- (compressive) Spannung handelt.

Die folgende Konvention wird vereinbart, um Verwirrungen in der Bezeichnung der optischen Übergänge, die den entsprechenden Valenzbändern zugeordnet sind, zu vermeiden. Entsprechend der energetischen Reihenfolge der drei Valenzbänder bei positivem Kristallfeld ($\Delta_{cf} > 0$) werden die drei Übergänge A-, B- und C-Exziton wie folgt zugeordnet:

- A-Exziton: Γ_6 -Leitungsband – Γ_{7+} -Valenzband
- B-Exziton: Γ_6 -Leitungsband – Γ_6 -Valenzband
- C-Exziton: Γ_6 -Leitungsband – Γ_{7-} -Valenzband.

Diese Konvention gilt auch, wenn die Valenzbänder unter dem Einfluss von Δ_{cf} ihre Reihenfolge ändern (vgl. Abb. 7.3). Daraus folgt unmittelbar, dass nur noch bei positi-

vom Kristallfeld die Übergangsenergie des C-Exzitons größer ist als die des B-Exzitons. Für negative Kristallfelder ist dann das B-Exziton der höchstenergetische Übergang zwischen Leitungs- und Valenzband. Das A-Exziton bleibt jedoch unabhängig vom Kristallfeld stets der niederenergetischste Übergang.

Aus der bekannten relativen Lage der Valenzbänder zueinander kann nun durch Subtraktion der entsprechenden Bänder die Aufspaltung zwischen den einzelnen exzitoni-schen Übergängen als Funktion des Kristallfeldes berechnet werden. Diese Abhängigkeit ist entsprechend den Valenzbandverläufen aus Abb. 7.3 in Abbildung 7.4 zu sehen. Auch

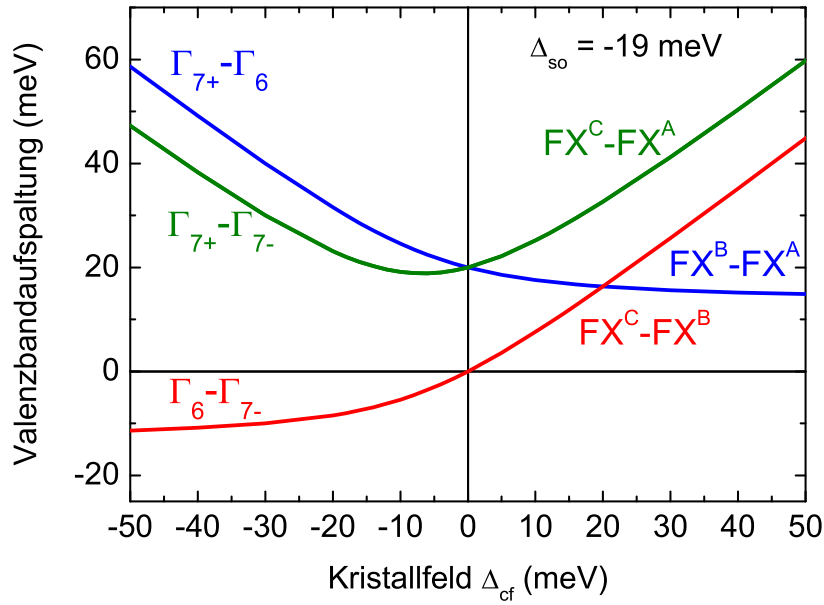


Abb. 7.4: Differenzen der Valenzbänder und entsprechende Aufspaltung der freien Exzitonen A, B und C (FX^A , FX^B , FX^C) am Γ -Punkt als Funktion des Kristallfeldes Δ_{cf} entsprechend den Valenzbandverläufen aus Abb. 7.3.

in dieser Auftragung wird deutlich, dass ohne Kristallfeld ($\Delta_{cf} = 0$ meV) das Γ_{6-} und das Γ_{7-} -Band entartet sind, es also keine Aufspaltung zwischen B- und C-Exziton gibt. Deshalb kreuzen sich an dieser Stelle auch die Verläufe der Aufspaltung von $\text{FX}^C - \text{FX}^A$ bzw. von $\text{FX}^B - \text{FX}^A$. Trotz der Entartung des Γ_{6-} und Γ_{7-} -Valenzbandes beträgt die Aufspaltung zwischen FX^A und FX^B bzw. FX^C genau 19 meV, ist also gleich dem Betrag von Δ_{so} . Die energetische Aufspaltung zwischen dem freien B- und C-Exziton wechselt das Vorzeichen beim Übergang vom positiven zum negativen Kristallfeld, weil dabei das Γ_{6-} und das Γ_{7-} -Valenzband die Positionen entsprechend Abbildung 7.3 tauschen.

7.1.2.2 Auswirkungen auf die Oszillatorstärken

Neben dem gerade diskutierten Einfluss von Verspannungen auf die relative Lage und damit die Aufspaltung der Valenzbänder existiert noch die Beeinflussung der Intensität

mit der ein Übergang vom Valenz- ins Leitungsband stattfinden kann. Prinzipiell unterliegen alle durch das quasi-kubische Modell beschriebenen Absorptionsmessungen einer Polarisationsabhängigkeit. Um eindeutige Aussagen über die absolute Oszillatorstärke einzelner Übergänge machen zu können, sind polarisationsabhängige Untersuchungen an Einkristallen mit definierten Oberflächen nötig. Setzt man diese Einkristalle unter Spannung, kann man die Oszillatorstärke unter dem Einfluss dieser Verspannung untersuchen. Solche Untersuchungen exzitonischer Übergänge wurden für ZnO und GaN u.a. von Gil und Mitarbeitern [48–51] durchgeführt und theoretisch beschrieben. Danach ergibt sich die Oszillatorstärke aus den Eigenvektoren des Übergangsmatrixelementes der Band-zu-Band-Übergänge [49], [147]. Für σ -Polarisation ($\vec{E} \perp c$ -Achse) sieht die relative Oszillatorstärke C in Abhängigkeit von Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltung für die drei Valenzbänder danach wie folgt aus [144]:

$$C_{\Gamma_6} = 0,5 \quad (7.8)$$

$$C_{\Gamma_{7\pm}} = \frac{\left[\frac{1}{2} (\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so})^2 + 8 \left(\frac{\Delta_{so}}{3} \right)^2} \right]^2}{\left[\left[\frac{1}{2} (\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so})^2 + 8 \left(\frac{\Delta_{so}}{3} \right)^2} \right]^2 + 2 \left(\frac{\Delta_{so}}{3} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (7.9)$$

Die relative Oszillatorstärke von Γ_6 ist für σ -Polarisation also unabhängig von der Verspannung. Für π -Polarisation ($\vec{E} \parallel c$ -Achse) ergibt sich die relative Oszillatorstärke der Übergänge ausgehend von den entsprechenden Valenzbändern zu:

$$C_{\Gamma_{7\pm}} = 1 - \frac{2 \left[\frac{1}{2} (\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so})^2 + 8 \left(\frac{\Delta_{so}}{3} \right)^2} \right]^2}{\left[\left[\frac{1}{2} (\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{cf} - \frac{1}{3} \Delta_{so})^2 + 8 \left(\frac{\Delta_{so}}{3} \right)^2} \right]^2 + 2 \left(\frac{\Delta_{so}}{3} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (7.10)$$

Der vom Γ_6 -Valenzband ausgehende Übergang ins Leitungsband ist verboten. Deshalb ist seine Oszillatorstärke null. Es gilt für π -Polarisation:

$$C_{\Gamma_6} = 0. \quad (7.11)$$

Trägt man die Zusammenhänge aus den Gleichungen 7.8 bis 7.11 als Funktion der Kristallfeldaufspaltung auf, ergibt sich für σ -Polarisation die in Abbildung 7.5a, und für π -Polarisation die in Abb. 7.5b dargestellte Abhängigkeit. In Abbildung 7.5a wird deutlich, dass für σ -Polarisation in kubischer Symmetrie ($\Delta_{cf} = 0$ meV) Werte von $1/3$, $1/2$ und $1/6$ für die relativen Oszillatorstärken der Übergänge aus dem Γ_{7+} -, Γ_6 - bzw. Γ_{7-} -Valenzband ins Leitungsband erwartet werden. Die Oszillatorstärke des Übergangs ausgehend vom Γ_6 -Valenzband ist entsprechend der Gleichung 7.8 unabhängig vom Kristallfeld, während die Oszillatorstärken der Übergänge ausgehend von $\Gamma_{7\pm}$ entspre-

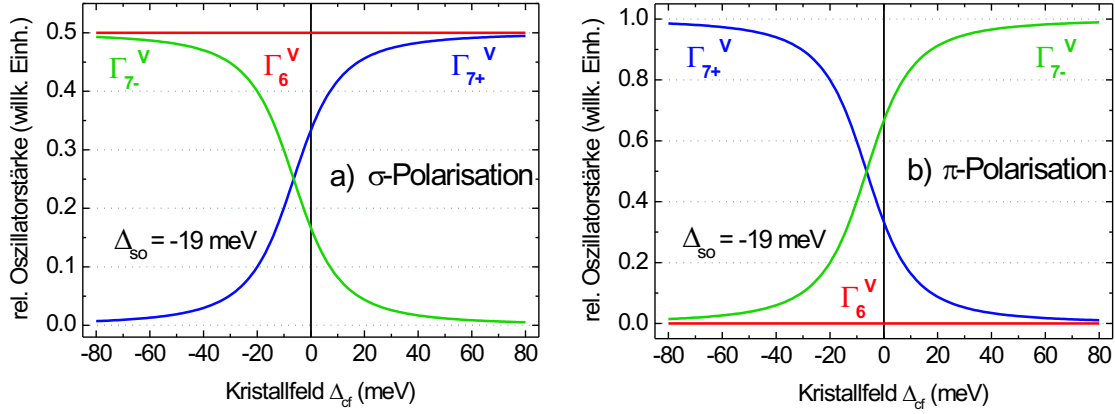


Abb. 7.5: Relative Oszillatorstärken für a) σ - und b) π -Polarisation als Funktion von Δ_{cf} , entsprechend den Gleichungen 7.8 bis 7.11.

chend Gleichung 7.9 stark vom Kristallfeld Δ_{cf} abhängen.

Für π -Polarisation ist, wie in Abbildung 7.5b zu sehen, der Übergang ausgehend vom Γ_6 -Valenzband nicht erlaubt und seine Oszillatorstärke deshalb gleich Null. Für negative Werte von Δ_{cf} dominiert der dem Γ_{7+} -Valenzband zugeordnete Übergang des freien A-Exzitons und der dem Γ_{7-} -Valenzband zugeordnete Übergang des freien C-Exzitons tritt nur sehr schwach auf. Für positive Werte von Δ_{cf} kehrt sich die Situation um. Für kubische Symmetrie ($\Delta_{cf} = 0$ meV) werden in Abbildung 7.5b Werte von $1/3$, 0 und $2/3$ für die relativen Oszillatorstärken der Übergänge aus dem Γ_{7+} , Γ_6 - bzw. Γ_{7-} -Valenzband ins Leitungsband erwartet.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen ist das Verhalten der Oszillatorstärken in polykristallinen Proben interessant. Hierbei ist zu beachten, dass die Ausrichtung des elektrischen Feldvektors \vec{E} zur c -Achse der einzelnen Kristallite von deren Orientierung abhängt. Für polykristalline Proben, in denen alle Kristallite zufällig orientiert sind und es keine Vorzugsrichtung im Wachstum gibt, müssen die Oszillatorstärken der einzelnen Übergänge für σ - und π -Polarisation im Verhältnis 2:1 addiert werden. Danach ist die Oszillatorstärke für alle drei Übergänge gleich und unabhängig von der Verspannung.

7.1.3 Übersicht der Messergebnisse

Bei der Wahl von optischen Messmethoden zur Untersuchung von Verspannungen in Halbleitern nutzt man aus, dass die Übergangsenergien der strahlenden Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband abhängig von der Verspannung des Halbleiters sind. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Übergangsenergie eines unverspannten Einkristalls bei tensiler Verspannung verringert [48], [49], [148] und bei compressiver Verspannung erhöht [149]. So können aus der Kenntnis der Übergangsenergien Rückschlüsse auf den Grad der Verspannung eines Halbleiters gezogen werden.

Mit Hilfe von strukturellen Untersuchungsmethoden wie z.B. Röntgenbeugung (XRD) ist man in der Lage, von Verspannung beeinflusste Parameter wie Gitterkonstanten oder Netzebenenabstände direkt zu messen. XRD wurde außerdem verwendet, um das polykristalline Wachstum der CIS-Schichten zu charakterisieren.

7.1.3.1 Gitterkonstanten unter dem Einfluss tensiler Verspannung

Stellvertretend für alle anderen Proben zeigt Abbildung 7.6 einen ω - 2θ -Scan der $2,5\ \mu\text{m}$ dicken polykristallinen CIS-Schicht (Probe #2), die auf Mo-besputtertem $\text{Si}(001)$ gewachsen wurde. Wie bei allen anderen untersuchten Proben auch, zeigt das in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommene Diffraktogramm alle erlaubten Chalkopyritreflexe für CuInS_2 . Außerdem wird der $\text{Mo}(110)$ -Reflex der gesputterten Mo-Schicht beobachtet. Um die sehr starken Reflexe des einkristallinen Si-Substrates zu eliminieren, wurde

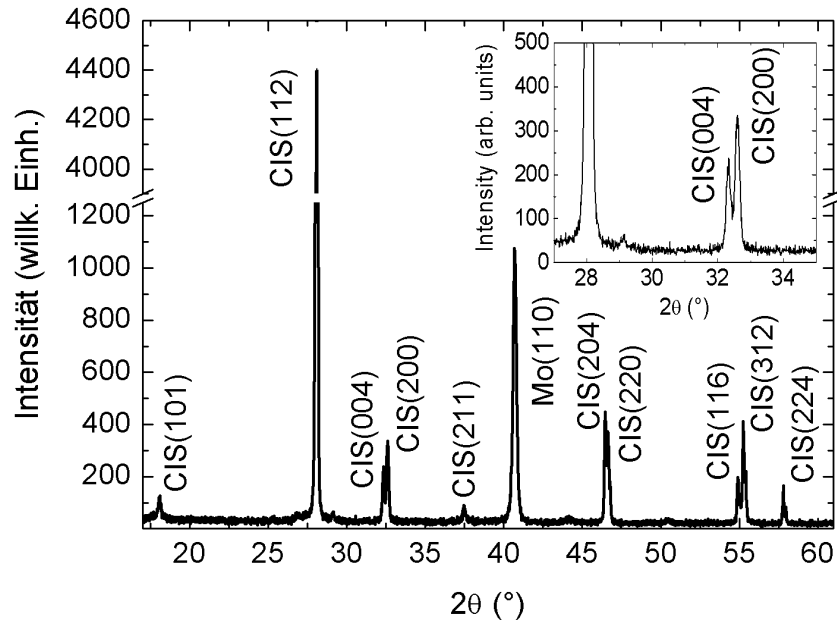


Abb. 7.6: Typischer ω - 2θ -scan einer polykristallinen CIS-Schicht (Probe #2), gewachsen auf Mo-besputtertem $\text{Si}(001)$. Alle erlaubten Chalkopyritreflexe von CIS und zusätzlich der $\text{Mo}(110)$ -Reflex treten auf. Das Diffraktogramm im Inset zeigt die Chalkopyritaufspaltung zwischen CIS(004)- und CIS(200)-Reflex.

das Diffraktogramm in Abb. 7.6 unter einem Winkel von $\Delta = 1^\circ$ verstimmt aufgenommen. Die Chalkopyritaufspaltung — induziert durch die tetragonale Verzerrung des Kristallgitters — zwischen den Reflexen CIS(004) und CIS(200) sowie CIS(204) und CIS(220) ist sehr gut aufgelöst messbar. Der Inset in Abb. 7.6 zeigt noch einmal vergrößert die Aufspaltung für die Reflexe CIS(004) und CIS(200). Die Halbwertsbreite des CIS(112)-Reflexes beträgt $0,10^\circ$. Entsprechend der Scherrer-Formel, lässt sich daraus ein Korndurchmesser in Wachstumsrichtung von $\geq 300\ \text{nm}$ ableiten. Die Doppelpeakstruktur des CIS(224)-Reflexes lässt sich durch die Trennung der Reflexe hervorgerufen durch $\text{CuK}_{\alpha 1}/\text{K}_{\alpha 2}$ -Strahlung erklären. Die Analyse der integralen In-

tensitäten aller CIS-Reflexe und der Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm für polykristallines CIS zeigt eine leicht erhöhte Häufigkeit im Auftreten der in (112)-, (004)- und (200)-Richtung orientierten Körner im Vergleich zu allen anderen. Trotzdem kann in diesem Zusammenhang bei keiner der untersuchten Proben von einer klaren Texturierung oder Vorzugsorientierung gesprochen werden.

Für die Bestimmung der Gitterkonstanten der polykristallinen CIS-Schichten müssen die Diffraktogramme mit Hilfe eines bekannten Si-Reflexes kalibriert werden. Zu diesem Zweck wurden weitere verstimmte XRD-Messungen unter einem bestimmten Azimutwinkel ϕ durchgeführt, bei dem der verbotene Si(002)-Reflex durch Umweganregung sichtbar wird. Mit Hilfe der bekannten Gitterkonstanten von Si ($a_{\text{Si}} = 5,43062 \text{ \AA}$) [53] ist es somit möglich, die Gitterkonstanten und Netzebenenabstände (in Wachstumsrichtung) der polykristallinen CIS-Schichten zu bestimmen. Das entsprechende Diffraktogramm von Probe #2 ist stellvertretend für alle anderen Proben in Abbildung 7.7 zu sehen. Tabelle 7.2 enthält die aus den Messungen resultierenden Gitterkonstan-

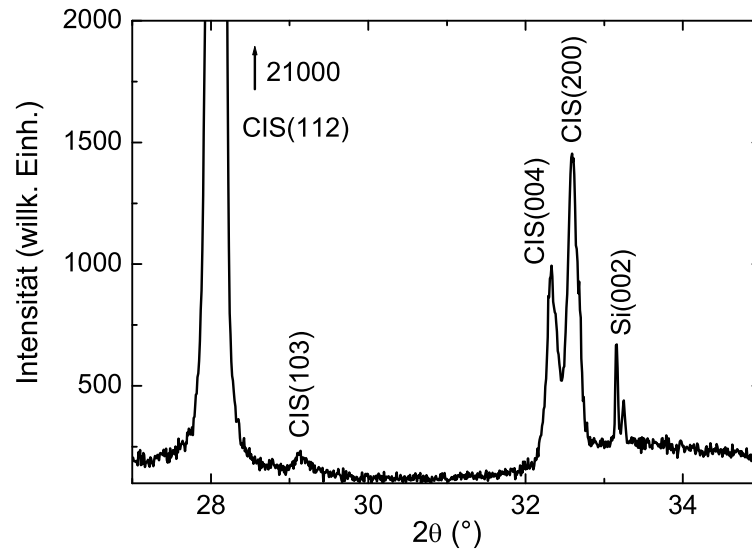


Abb. 7.7: ω - 2θ -scan einer polykristallinen CIS-Schicht (Probe #2) aufgenommen unter einem bestimmten Azimutwinkel ϕ , unter dem der verbotene Si(002)-Reflex infolge von Umweganregung sichtbar wird. Das Maximum des CIS(112)-Reflexes ist im Diffraktogramm angegeben.

ten a_{200} und c_{004} sowie die Netzebenenabstände $d_{(112)}$ der untersuchten Proben. Da sich die Intensität der einzelnen Peaks in den Diffraktogrammen verringert, wenn die Schichtdicke der CIS-Schichten abnimmt, wächst auch der Fehler bei der Bestimmung der Gitterkonstanten. Die Analyse der $\omega - 2\theta$ -Scans der Proben #2, #4 und #6 ergibt, dass die Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung (senkrecht zur Probenoberfläche) mit wachsender CIS-Schichtdicke größer werden. Ein Anwachsen der Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung bei abnehmender Dicke der Mo-Pufferschicht kann bei den Proben #6 und #7 beobachtet werden. Bei Probe #5 wächst jedoch nur der Netzebenenab-

Tab. 7.2: Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung für die polykristallinen CIS-Schichten gemessen mit XRD. Die Werte in den runden Klammern geben die Toleranz der Auswertung an.

Probe	Dicke CIS-Schicht: (μm)	Dicke Mo-Schicht: (nm)	c_{004} (\AA)	a_{200} (\AA)	d_{112} (\AA)
#2	2,5	200	11,1378(9)	5,5240(5)	3,1986(7)
#4	1,5	200	11,1357(9)	5,5229(5)	3,1982(7)
#5	0,2	0	11,133(1)	5,5220(5)	3,1972(7)
#6	0,2	200	11,134(1)	5,5222(5)	3,1971(7)
#7	0,2	500	11,128(1)	5,5221(5)	3,1970(7)

stand d_{112} mit abnehmender Dicke der Mo-Pufferschicht. Dagegen sind die Werte der Gitterkonstanten c_{004} und a_{200} vergleichbar mit denen der Probe #6.

7.1.3.2 Übergangsenergien unter dem Einfluss tensiler Verspannung

Die nachfolgend diskutierten Spektren der optischen Untersuchungen wurden vorwiegend bei einer Temperatur von 80 K gemessen. Weshalb genau dieser Wert gewählt wurde, soll mit Abbildung 7.8 verdeutlicht werden. Die Identifikation der gemessenen Übergänge und das Temperaturverhalten des exzitonischen Peaks bei 1,53 eV wurde bereits im Abschnitt 6.2 (S. 63 ff.) diskutiert. Wie man in Abb 7.8 sieht, erscheint bei Temperaturen unterhalb von 80 K FX^A nur als schmale Schulter auf der hoch-energetischen Seite von BX^A und wird erst ab 80 K sichtbar. Andererseits wächst die

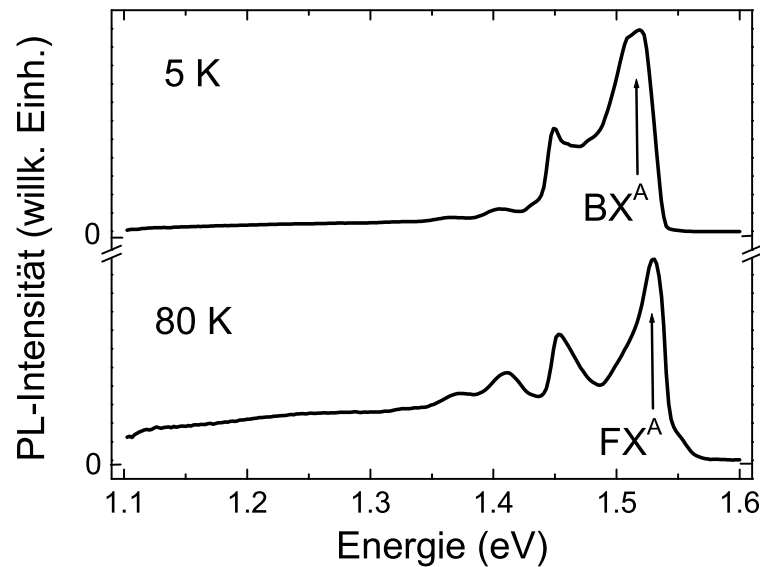


Abb. 7.8: Typische PL-Spektren einer polykristallinen CIS-Schicht (Probe #4) auf Si(001) mit Mo-Pufferschicht. Die Spektren wurden bei 5 bzw. 80 K bei einer Leistung von $P_{exc} = 150 \text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ gemessen.

Linienbreite der Übergänge infolge von thermischer Verbreiterung oberhalb von 80 K stark an. Deshalb stellt die Temperatur von 80 K den besten Kompromiss für die vorgestellten Untersuchungen dar.

Wie bereits erwähnt, wurden die Verspannungen systematisch unter dem Einfluss zweier Parameter untersucht. Abbildung 7.9 zeigt den Einfluss der Schichtdicke der CIS-Schicht auf die Übergangsenergie des freien A-Exzitons FX^A . Die Mo-Pufferschicht ist in dieser Abbildung bei allen Proben konstant 200 nm dick. Die breiten Linien sind die

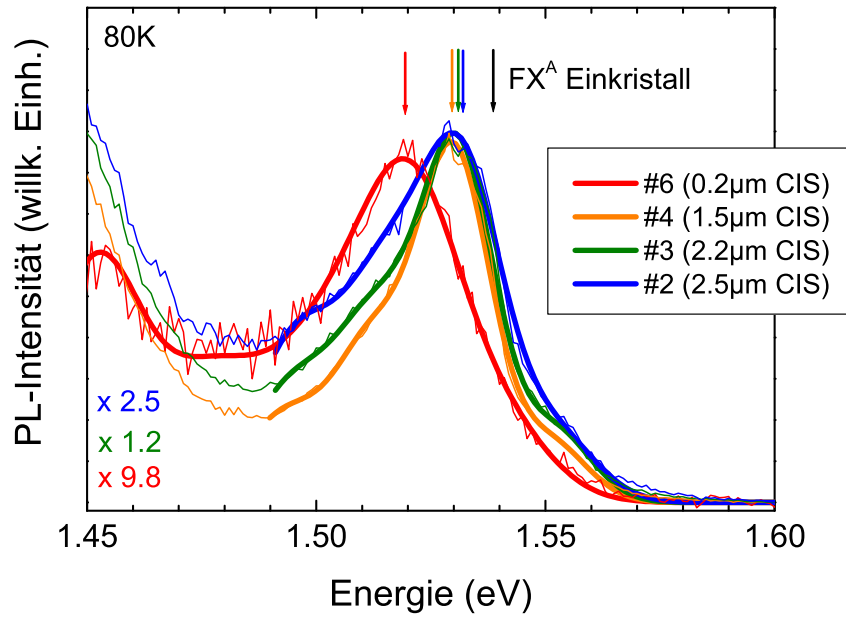


Abb. 7.9: PL-Spektren des exzitonenischen Teils der polykristallinen CIS-Proben #2, #3, #4 und #6. Die Pfeile markieren die Position von FX^A als Funktion der CIS-Schichtdicke bei konstanter Dicke der Mo-Schicht von 200 nm. Der schwarze Pfeil markiert die aus der Literatur stammende Position von FX^A für den unverspannten CIS-Einkristall [63], [66], [70]. Alle Spektren gemessen bei: $P_{exc} = 1 \text{ mW}$ und $\lambda_{exc} = 632,8 \text{ nm}$ und normiert wie angegeben.

Ergebnisse der numerischen Anpassung an die Messdaten (dünne Linien). Hierbei wurden die Proben #2, #3 und #4 mit vier, und die Probe #6 mit fünf Gauß-verbreiterten Übergängen angepasst. Das freie A-Exziton wurde hierbei dem Peakmaximum zugeordnet, während die hochenergetische Flanke des Peaks durch den Übergang des freien B- bzw. C-Exzitons angepasst wurde. Die niederenergetische Seite wird durch die verbleibenden zwei bzw. drei (Probe #6) Gaußkurven angepasst. Die Pfeile kennzeichnen die aus dieser Anpassung resultierende energetische Position des freien A-Exzitons FX^A . Der schwarze Pfeil markiert die aus der Literatur stammende Position von FX^A für den unverspannten CIS-Einkristall [63], [66], [70]. Aus Abbildung 7.9 folgt, dass die Übergangsenergie von FX^A mit wachsender CIS-Schichtdicke ansteigt. Geht man davon aus, dass sich die Übergangsenergie mit wachsender tensiler Verspannung verrin-

gert [48], [49] und [148], stellt man also mit steigender CIS-Schichtdicke eine Relaxation der zugverspannten CIS-Schichten fest. Ab einer Schichtdicke von $1,5\,\mu\text{m}$ ändert sich die Übergangsenergie jedoch nur noch sehr wenig, d.h. es findet kaum noch Relaxation statt. Auch bei einer CIS-Schichtdicke von $2,5\,\mu\text{m}$ findet noch kein vollständig relaxiertes Wachstum statt, da die Übergangsenergie von FX^A noch immer kleiner ist als beim unverspannten Einkristall. In Tabelle 7.3 (S. 85) sind die Ergebnisse der numerischen Anpassung der PL-Spektren aus Abb. 7.9 zu sehen.

Abbildung 7.10 zeigt den Einfluss des zweiten Parameters, der unterschiedlichen Dicke der Mo-Pufferschicht auf die Übergangsenergie von FX^A . Die polykristallinen CIS-Schichten haben alle eine Dicke von konstant 200 nm. Die breiten Linien stellen

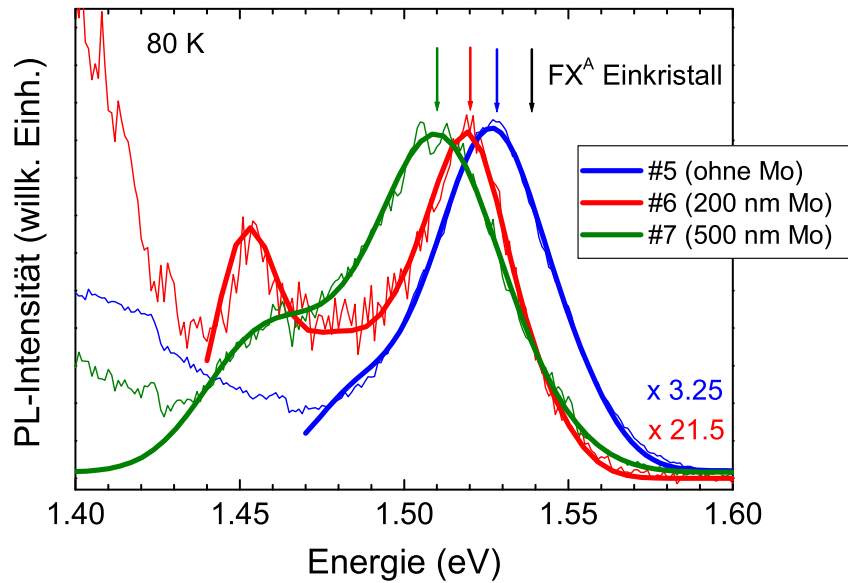


Abb. 7.10: PL-Spektren des exzitonischen Teils der polykristallinen CIS-Proben #5, #6 und #7. Die Pfeile markieren die Position von FX^A als Funktion der Mo-Schichtdicke bei konstanter Dicke der polykristallinen CIS-Schicht von 200 nm. Der schwarze Pfeil markiert die aus der Literatur stammende Position von FX^A für den unverspannten CIS-Einkristall [63], [66], [70]. Alle Spektren gemessen bei: $P_{exc} = 1\,\text{mW}$ und $\lambda_{exc} = 632,8\,\text{nm}$ und normiert wie angegeben.

wieder die numerische Anpassung an die Messdaten (dünne Linien) dar. Hierbei wurden — analog zu Abb. 7.9 — die Proben #5 und #7 mit vier, und die Probe #6 mit fünf Gauß-verbreiterten Übergängen angepasst. Die Pfeile kennzeichnen die daraus resultierende energetische Position von FX^A . Es wird deutlich, dass sich bei konstanter CIS-Dicke die Übergangsenergie von FX^A mit wachsender Mo-Schichtdicke verringert. Demnach steigt die tensile Verspannung der CIS-Schichten mit wachsender Dicke der darunterliegenden Mo-Pufferschicht an. Weiterhin folgt aus Abb. 7.10, dass eine 200 nm dicke CIS-Schicht auch ohne Mo-Pufferschicht nicht vollständig relaxiert auf einem Si(001)-Substrat aufwächst, da die Übergangsenergie noch immer kleiner ist, als die des

unverspannten Einkristalls (schwarzer Pfeil). Tabelle 7.3 (S. 85) zeigt die Ergebnisse der numerischen Anpassung der PL-Spektren aus Abb. 7.10.

7.1.3.3 Energetische Aufspaltung und Oszillatorstärken unter dem Einfluss tensiler Verspannung

Neben der bereits gezeigten Abhängigkeit der Übergangsenergie ist nach den theoretischen Berechnungen auch die energetische Aufspaltung der optischen Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband abhängig vom Verspannungszustand.

Zur Ergänzung der PL-Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch PR-Messungen durchgeführt. Ziel war es, insbesondere die Abhängigkeit der energetischen Aufspaltung der exzitonen Übergänge vom Verspannungszustand zu untersuchen. Da nicht alle Proben aufgrund ihrer rauen Oberfläche für diese Methode geeignet waren, werden an dieser Stelle stellvertretend die Ergebnisse zweier Proben vorgestellt. Abbildung 7.11 zeigt die entsprechenden PR-Spektren gemessen bei 80 K an zwei polykristallinen Proben mit einer Dicke von 200 nm. Die Abbildung soll einerseits verdeutlichen, welchen Einfluss der Verspannungszustand auf die energetische Aufspaltung sowie die Oszillatorstärke hat und andererseits, dass PR und PL konsistente Ergebnisse liefern und deshalb direkt miteinander verglichen werden können. Die PR-Spektren wurden

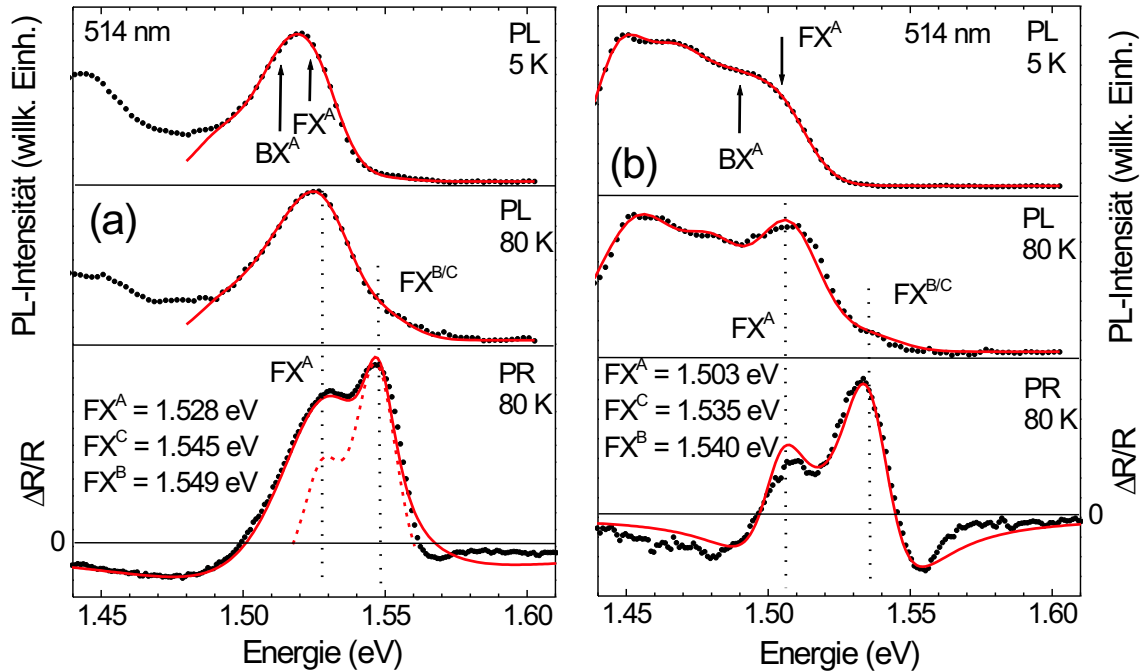


Abb. 7.11: Vergleich von PL und PR gemessen an Probe #5 [Abb. 7.11(a)] und Probe #7 [Abb. 7.11(b)]. Die roten Linien sind das Ergebnis der numerischen Anpassung der gemessenen Spektren. Daraus resultieren die Positionen von FX^A , FX^B und FX^C . Die rote Linie im PR-Spektrum von Abb. 7.11(b) und die gestrichelte rote Linie im PR-Spektrum in Abb. 7.11(a) stellen Fits mit identischen Oszillatorstärken bzw. Linienbreiten für FX^A , FX^B und FX^C dar. PL gemessen bei: $P_{exc} = 150 \text{ mW}$.

dabei mit Hilfe von Gl. 3.20 (S. 33) analysiert. Die PL-Spektren wurden — analog zum Vorgehen in Abb. 7.9 und 7.10 — mit drei [Abb. 7.11(a)] bzw. vier [Abb. 7.11(b)] Gauß-verbreiterten Übergängen angepasst.

Bei Probe #5 in Abb. 7.11(a) wurde CIS direkt auf Si ohne Mo-Pufferschicht gewachsen. Bei Probe #7 in Abb. 7.11(b) war die Mo-Schicht dagegen 500 nm dick. Die PR-Spektren werden mit PL-Messungen, aufgenommen bei 5 und 80 K, verglichen. Die roten Linien sind das Ergebnis der numerischen Anpassung der gemessenen Spektren (schwarze Punkte). Aus dieser Anpassung folgen die energetischen Positionen von FX^A , FX^B und FX^C . Für den Fall des PR-Spektrums von Probe #5 in Abb. 7.11(a) resultiert aus dem Fit für FX^A eine unverhältnismäßig große Linienbreite in Verbindung mit einer Oszillatorstärke, die 25-mal größer ist als die von FX^B und FX^C .

Mit Hilfe von XRD-Untersuchungen (siehe Kap. 7.1.3.1, S. 78 ff.) konnte jedoch gezeigt werden, dass die CIS-Kristallite in den untersuchten polykristallinen Proben in willkürlicher Orientierung ohne nennenswerte Texturierung wachsen. In diesem Fall ist die Oszillatorstärke für alle drei exzitonischen Übergänge gleich und unabhängig von der Verspannung. Der Fit des PR-Spektrums von Probe #7 in Abb. 7.11(b) bei dem die Linienbreiten bzw. die Oszillatorstärken identisch sind für FX^A , FX^B und FX^C erfüllt diese Bedingung. Auch die gestrichelte rote Linie in Abb. 7.11(a) zeigt einen Fit mit identischen Linienbreiten und Oszillatorstärken für alle drei exzitonischen Übergänge. Die offenkundige Abweichung dieses korrekten Fits vom gemessenen Spektrum wird später diskutiert werden. Im Moment soll der Fokus auf die Energien der exzitonischen Übergänge gerichtet werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Übergangsenergie von FX^A , FX^B und FX^C nicht von den verschiedenen Linienbreiten und Oszillatorstärken in den Fitprozeduren in Abb. 7.11(a) beeinflusst wird.

Beim Vergleich der Ergebnisse der PR-Spektren stellt man fest, dass sich die Übergangsenergie von FX^A verschiebt, und zwar von 1,528 eV für Probe #5 ohne Mo zu 1,503 eV für Probe #7 mit Mo-Pufferschicht bei konstanter Dicke der polykristallinen CIS-Schicht von 200 nm für beide Proben. Diese Verringerung der Übergangsenergie (Rotverschiebung) von FX^A unter dem Einfluss der ansteigenden Dicke der Mo-Pufferschicht konnte bereits in der PL in Abb. 7.10 (S. 82) im vorhergehenden Abschnitt beobachtet werden. Unter der Annahme, dass sich die Übergangsenergie mit wachsender tensiler Verspannung verringert [48], [49] und [148], kann dieses Verhalten mit einer zusätzlichen tensilen Verspannung erklärt werden, die durch die Mo-Pufferschicht hervorgerufen wird.

Während das freie B- bzw. C-Exziton ($\text{FX}^{B/C}$) in den PL-Spektren bei 80 K nur als schmale Schulter von FX^A erscheint, können diese Übergänge in der PR deutlich von FX^A getrennt aufgelöst werden. Bei der numerischen Anpassung der PR-Spektren ist es sogar möglich, FX^B und FX^C zu trennen. Anhand der in Abb. 7.11 angegebenen Übergangsenergien kann man feststellen, dass die Verringerung der absoluten Übergangsenergie von FX^A begleitet wird von einer wachsenden Aufspaltung zwischen

FX^A , FX^B und FX^C . Danach wächst die Aufspaltung in den Proben #5 und #7 für FX^C - FX^A von 17 bis auf 32 meV und für FX^B - FX^C von 4 auf 5 meV an. Alle für die polykristallinen Proben aus PL- und PR-Messungen ermittelten Übergangsenergien für FX^A , FX^B und FX^C und die daraus resultierenden Werte für deren Aufspaltung sind in Tabelle 7.3 dargestellt.

Tab. 7.3: Übergangsenergien von FX^A , FX^B und FX^C bei 80 K und die entsprechenden energetischen Aufspaltungen. Die Daten sind die Ergebnisse der numerischen Anpassung der PL- und PR-Spektren aus den Abb. 7.9, 7.10 und 7.11. Die Werte in den runden Klammern geben die Toleranz der Fits in meV an. ^aDaten aus Referenz [66], ^bDaten aus Referenz [63] und [70].

Probe	FX^A (meV)	FX^B (meV)	FX^C (meV)	FX^B - FX^A (meV)	FX^C - FX^B (meV)	FX^C - FX^A (meV)
#1	1,538(1) ^{a,b}	1,555(1) ^a	1,558(1) ^a	18(2)	3(2)	21(2)
#2	1,532(2)	1,552(3)	-	20(5)	-	-
#3	1,531(2)	1,552(3)	-	21(5)	-	-
#4	1,530(2)	1,552(3)	-	22(5)	-	-
#5	1,528(1)	1,549(2)	1,545(2)	21(3)	-4(4)	17(3)
#6	1,520(2)	-	1,541(3)	-	-	21(5)
#7	1,503(1)	1,540(2)	1,535(2)	37(3)	-5(4)	32(3)

Die Abweichung zwischen dem gemessenen PR-Spektrum und der gestrichelten roten Linie in Abb. 7.11(a) führt zur Annahme einer inhomogenen Verspannungsverteilung in Probe #5. Die große Linienbreite von FX^A in Verbindung mit der scheinbar größeren Oszillatorstärke ist wahrscheinlich begründet durch Beiträge von stärker tensil verspannten Bereichen in der Probe. Das Auftreten verschieden stark verspannter Bereiche in dieser Probe könnte durch räumliche Inhomogenitäten hervorgerufen werden. Warum jedoch eine polykristalline CIS-Schicht ohne Mo-Pufferschicht inhomogen tensil verspannt ist, während polykristallines CIS mit Mo-Schicht eine homogene tensile Verspannung zeigt, bedarf weiterer Untersuchungen.

7.1.4 Interpretation der Ergebnisse

Abbildung 7.12 zeigt die Übergangsenergie von FX^A als Funktion der Temperatur. Neben den bereits in den vorhergehenden Abschnitten gezeigten Messungen für Temperaturen von 5 und 80 K sind in dieser Abbildung weitere Ergebnisse berücksichtigt. So wurde für die Proben #4 und #5 die Temperaturabhängigkeit von FX^A von 5 bis 290 K gemessen. Diese Daten zeigen, dass die Übergangsenergie von FX^A im Bereich von 5 bis 35 K nahezu konstant bleibt, danach mit steigender Temperatur bis etwa 100 K zu einem Maximum anwächst bevor sie oberhalb von etwa 120 K infolge der Verringerung der Bandlücke wieder kleiner wird. Dieses Verhalten ist typisch für CuInS_2 und wurde schon beobachtet [66], [70].

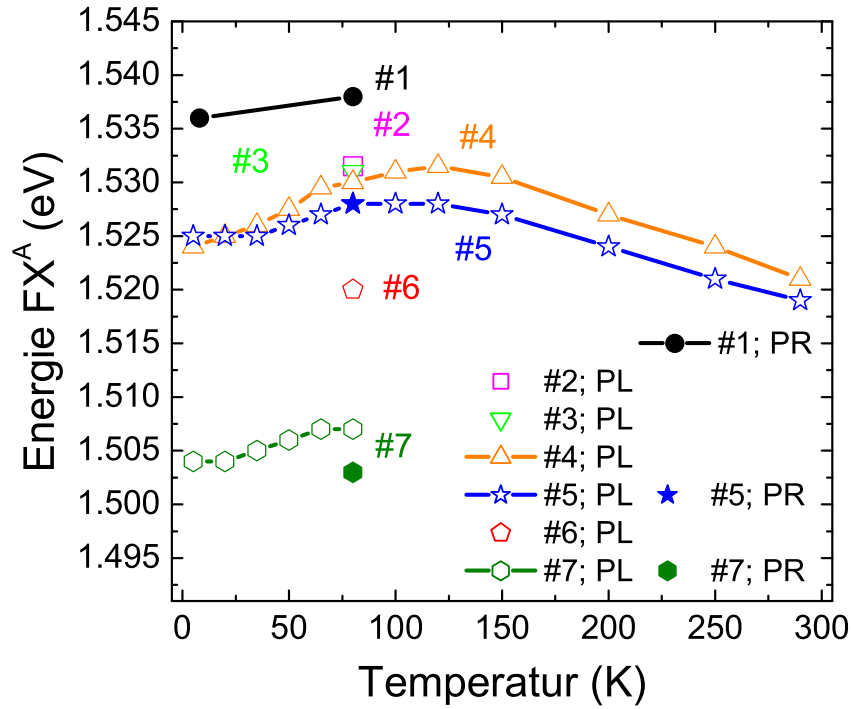


Abb. 7.12: Übergangsenergie von FX^A als Funktion der Temperatur für die Proben #1 bis #7. Die Ergebnisse stammen aus entsprechenden PR- bzw. PL-Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten für Probe #1 stammen aus [63], [66] und [70].

Für die Temperatur von 80 K wurde die Übergangsenergie von FX^A für alle Proben #1 bis #7 eingezeichnet. Auffällig ist hierbei die große Variation der Energie von FX^A für die verschiedenen Proben. Diese Variation übersteigt die temperatur-induzierte Änderung der Übergangsenergie einer einzelnen Probe deutlich.

Diese große Variation der Übergangsenergie von FX^A bei 80 K ist aus Gründen der Übersicht noch einmal in einem separaten Diagramm in Abb. 7.13 aufgetragen worden und zwar zum einen als Funktion der CIS-Schichtdicke bei konstanter Dicke der Mo-Schicht und zum anderen als Funktion der Mo-Schichtdicke bei konstanter CIS-Schichtdicke. Die Daten für die Proben #1 bis #7 stammen sowohl von PL- als auch von PR-Messungen bei 80 K. Der CIS-Einkristall (Probe #1) wurde mittels PR von Shirakata und Miyake [66] untersucht. Die in Abb. 7.13 eingezeichnete, bzw. in Tabelle 7.3 angegebene Übergangsenergie von FX^A wurde aus einem PR-Spektrum abgelesen, das bei einer Temperatur von 8 K aufgenommen wurde. Diese Übergangsenergie wurde nachträglich um +1 meV entsprechend der Verschiebung infolge der Temperaturänderung von 8 auf 80 K korrigiert [66], [70].

Als generellen Trend zeigt Abb. 7.13, dass sich die Übergangsenergie von FX^A unter dem Einfluss wachsender tensiler Verspannung der polykristallinen CIS-Filme verringert [49], [148]. Diese Annahme ist zulässig, wenn man davon ausgeht, dass der un-

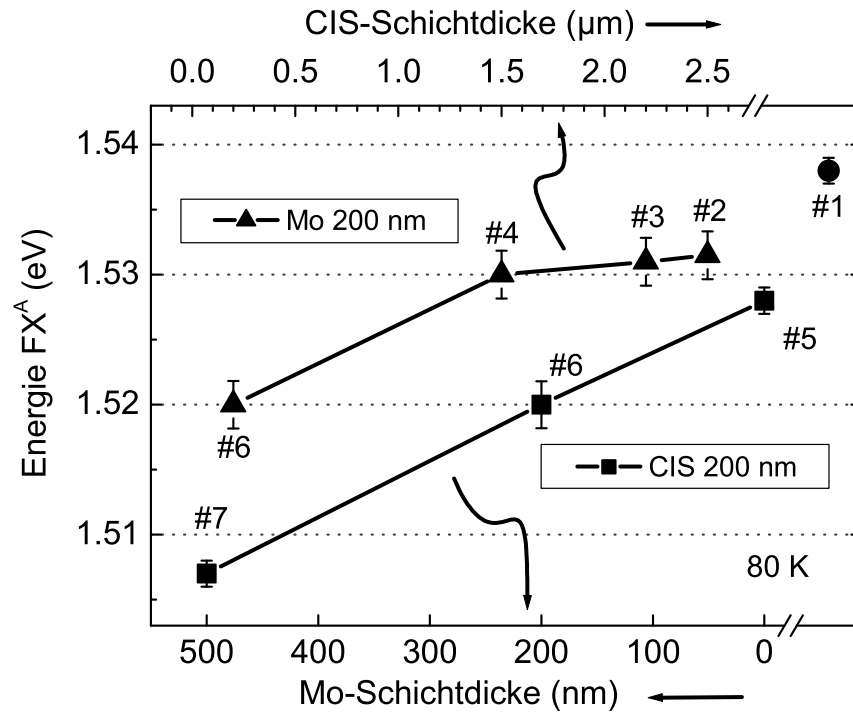


Abb. 7.13: Übergangsenergie des freien A-Exzitons (FX^A) für $T = 80 \text{ K}$ als Funktion der Dicke der polykristallinen CIS-Schichten (Dreiecke) bzw. der Dicke der Mo-Schicht (Quadrate). Die aus der Literatur stammende Position von FX^A für den unverspannten CIS-Einkristall [66] (Kreis, #1) ist außerdem eingezeichnet. Die Daten stammen aus PL- und PR-Messungen entsprechend Tab. 7.3. Die Fehlerbalken geben die Toleranz der Fits an.

verspannte Einkristall (Probe #1) mit 1,538 eV die höchste Übergangsenergie aufweist und sich diese mit wachsender tensiler Verspannung der CIS-Schichten verringert. Genauer betrachtet, kann man mit wachsender Dicke der CIS-Schicht (bei konstanter Mo-Schichtdicke) eine zunehmende Relaxation der tensilen Verspannung feststellen, zu sehen an den schwarzen Dreiecken. Dieser Trend ist einsichtig, da Schichten von Heterosystemen, bei denen sich die Gitterkonstanten von Substrat und Schicht unterscheiden, mit wachsender Schichtdicke zunehmend relaxiert aufwachsen [120]. Jedoch ändert sich die Übergangsenergie ab einer Dicke der CIS-Schicht von 1,5 bis 2,5 μm nur noch minimal um 1,5 meV.

Außerdem stellt man in Abb. 7.13 fest, dass die tensile Verspannung mit wachsender Dicke der Mo-Pufferschicht zunimmt (bei konstanter CIS-Schichtdicke), zu sehen an den schwarzen Quadraten. In diesem Fall wird ein lineares Verhalten beobachtet. Insgesamt zeigt also Probe #7 mit einer CIS-Schichtdicke von 0,2 μm auf 500 nm Mo die größte und Probe #2 mit einer Schichtdicke von 2,5 μm CIS auf 200 nm Mo die geringste Verspannung. Doch trotz zunehmender Relaxation mit wachsender CIS-Schichtdicke und abnehmender Mo-Schichtdicke wächst keine der untersuchten Proben vollständig relaxiert und verspannungsfrei auf, da für keine der untersuchten polykristallinen Proben

die Übergangsenergie von FX^A den Wert des unverspannten Einkristalls (Probe #1) erreicht.

Die bereits diskutierten XRD-Messungen bestätigen diese Relaxation, auch wenn der Effekt bei den Raumtemperaturmessungen vergleichsweise gering ausfällt. Eine Erklärung für das Auftreten der Verspannungen liefern die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CIS, Si und Mo, die in Tabelle 7.4 zu sehen sind. Hierin

Tab. 7.4: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α für Si, Mo und CuInS_2 .

	α [10^{-6}K^{-1}]	Referenz
Si	2,56 (300 K)	[53], [150]
	4,05 (800 K)	[150]
Mo	5,2	[151]
CuInS_2	11,4 (a -Achse)	[16], [25], [152]
	9,3 (c -Achse)	[16], [25], [152]

wird deutlich, dass sowohl das Si-Substrat als auch die Mo-Schicht vergleichbare Werte für α annehmen, während CIS je nach Temperaturbereich und Kristallachse um Faktor zwei bis vier größere Werte aufweist. Beim Abkühlen des Schichtsystems Si/Mo/CIS bzw. Si/CIS von der Wachstumstemperatur (500 – 600 °C) auf Raumtemperatur bzw. 80 K stehen die CIS-Schichten also unter tensiler Verspannung. Diese führt in den polykristallinen Schichten zu einer Verzerrung der verschieden orientierten Kristallite. Die Folge davon ist, dass die Gitterkonstanten parallel zur Probenoberfläche gestreckt werden, die senkrecht zur Oberfläche werden dabei gestaucht [vgl. Tab 7.2 (S. 80)].

Die Argumentation, dass der Grad der tensilen Verspannung der polykristallinen CIS-Schichten mit steigender Mo-Schichtdicke wächst bzw. mit steigender CIS-Schichtdicke kleiner wird, kann untermauert werden, wenn man neben der Absolutlage die energetische Aufspaltung der beobachteten exzitonischen Übergänge unter dem Einfluss der Verspannung betrachtet. Zu diesem Zweck waren in Tabelle 7.3 (S. 85) alle ermittelten Übergangsenergien und die daraus resultierenden Aufspaltungen für die untersuchten polykristallinen CIS-Schichten aufgeführt. Die Bezeichnung der einzelnen Übergänge entspricht hierbei der im Abschnitt 7.1.2 vereinbarten Konvention (S. 74). Anzumerken ist, dass es aufgrund der relativ großen Linienbreite nicht bei allen Spektren möglich war, alle drei Übergänge sauber zu trennen. Da die Aufspaltung insbesondere zwischen B- und C-Exziton bei CuInS_2 infolge des geringen Kristallfeldes nur wenige meV groß ist, sind besonders bei den PL-Spektren diese beiden Übergänge in Kombination mit ihrer großen Linienbreite nur sehr schwierig aufzulösen. Die Anpassung der PR-Spektren erfolgte dagegen immer mit drei exzitonischen Übergängen FX^A , FX^B und FX^C .

Aus den für den unverspannten Einkristall ermittelten Übergangsenergien für 80 K und deren Aufspaltung resultiert durch grafische Lösung der Gleichungen 7.1 und 7.2 (S. 72) eine Spin-Bahn-Aufspaltung von $\Delta_{so} = -19 \text{ meV}$, ein Wert der auch in der

Literatur angegeben wird [16], [66], [67] und [146]. Berechnet man nun mit dieser Spin-Bahn-Aufspaltung die relativen Verläufe der Valenzbänder als Funktion des Kristallfeldes Δ_{cf} (vgl. Abb. 7.3, S. 74) und daraus durch Differenzenbildung der entsprechenden Bänder die Aufspaltung der einzelnen Übergänge, gelangt man zu einer Darstellung entsprechend Abbildung 7.4 (S. 75). Auf diese Weise kann man die theoretischen Verläufe der Valenzbänder — berechnet nach den Gleichungen 7.1 und 7.2 — mit den experimentell ermittelten Übergangsenergien vergleichen, ohne den theoretischen Verlauf des Leitungsbandes zu kennen. Die durchgezogenen farbigen Linien in Abb. 7.14 stellen die bereits aus Abb. 7.4 bekannten, theoretisch berechneten Aufspaltungen der Valenzbänder bzw. Übergangsenergien dar. Trägt man nun in Abb. 7.14 die experimentell ermittelten Werte für die Aufspaltung der Übergänge ein (Kreise, Daten aus Tab. 7.3), kann man für jede einzelne Probe die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} ablesen. Sofort wird ersichtlich, dass alle Proben neben unterschiedlichen Übergangsenergien für A-, B- und C-Exziton auch verschieden große Kristallfeldaufspaltungen Δ_{cf} zeigen. Die Analyse ergibt, dass der negative Wert des Kristallfeldes, respektive die tensile Verspannung wächst, wenn entweder die Dicke der CIS-Schicht abnimmt — siehe die Proben #2, #3, #4 und #6 — oder die Dicke der Mo-Schicht wächst (Proben #5, #6 und #7).

Beachtlich ist dabei, wie gut bei einigen Proben die Werte für die experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Aufspaltungen der Valenzbänder übereinstim-

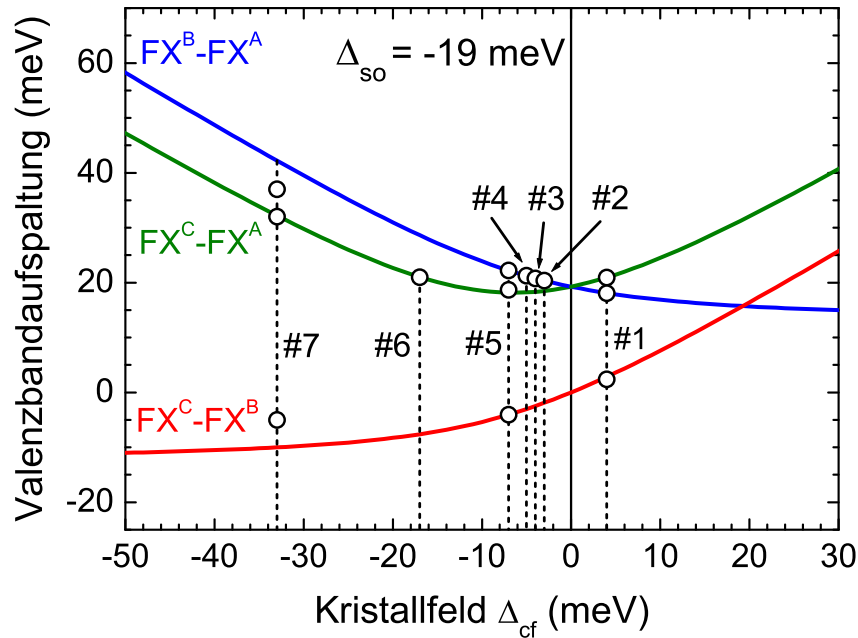


Abb. 7.14: Theoretisch erwartete Aufspaltung von A-, B- und C-Exziton am Γ -Punkt als Funktion des Kristallfeldes Δ_{cf} entsprechend Abb. 7.3 (S. 74) verglichen mit den experimentellen Werten entsprechend Tabelle 7.3. Für jede Probe (#1 - #7) kann das Kristallfeld abgelesen werden.

men. Für den unverspannten Einkristall (Probe #1) ergibt sich aus Abbildung 7.14 eine Kristallfeldaufspaltung von $\Delta_{cf} = +4,2 \text{ meV}$ was sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert aus dem quasi-kubischen Modell von $\Delta_{cf} = +5,0 \text{ meV}$ [67] übereinstimmt. Die Differenz zwischen Theorie und Experiment liegt typischerweise im Bereich von $\pm 1 \text{ meV}$ für alle Proben bei denen $\Delta_{cf} \geq -20 \text{ meV}$ ist und damit im Rahmen der Genauigkeit der optischen Messungen. Im Fall von Probe #7 war die Abweichung zur Theorie etwas größer. Aufgrund der Linienbreite im entsprechenden PR-Spektrum war keine genauere Anpassung der experimentellen Daten möglich. Trotzdem ist der resultierende Wert von -33 meV für Δ_{cf} kleiner als der aller anderen Proben. Dieses Ergebnis kombiniert mit den XRD-Messungen und dem Fakt, dass Probe #7 die kleinste Übergangsenergie für FX^A aufweist, unterstützt die Annahme, dass in dieser Probe die größte tensile Verspannung vorliegt.

Wie bereits erwähnt, können in der Analyse der PR-Spektren alle drei exzitonen Übergänge aufgelöst werden. Dagegen ist es in den PL-Spektren nur möglich zwei Exzitonen zu trennen, weshalb es hier nicht möglich ist, zwischen FX^B und FX^C zu unterscheiden. Im Unterschied zu Probe #6 wurden die für die Proben #2, #3 und #4 gemessenen Aufspaltungen FX^B - FX^A zugeordnet, anstatt FX^C - FX^A wie bei Probe #6. Die Absolutlage der Übergangsenergie von FX^A in diesen Proben indiziert, dass die Verspannung in Probe #6 beträchtlich größer sein sollte als in den Proben #2 bis #4. Dass die gemachten Annahmen als sinnvoll betrachtet werden können, zeigen die Ergebnisse für Δ_{cf} , die für alle Proben aus Abbildung 7.14 folgen und in Tabelle 7.5 zusammengestellt sind. Darin wird deutlich, dass die Analyse der energetischen Aufspaltung der exzitonen Übergänge das Ergebnis der Auswertung der Absolutlage der Übergangsenergie von FX^A bestätigt.

Tab. 7.5: Resultierende Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} aus Abb. 7.14 für alle untersuchten Proben.

Probe	Aufbau	Δ_{cf} (meV)
#1	Einkristall	+4,2
#2	2,5 μm CIS / 200 nm Mo	-4
#3	2,2 μm CIS / 200 nm Mo	-5
#4	1,5 μm CIS / 200 nm Mo	-6
#5	200 nm CIS / 0 nm Mo	-7
#6	200 nm CIS / 200 nm Mo	-17
#7	200 nm CIS / 500 nm Mo	-33

Alle bisher vorgestellten theoretischen Betrachtungen wurde ohne Kenntnisse der Abhängigkeit des Leitungsbandverlaufes von der Verspannung gemacht. Im Folgenden soll dargestellt werden, wie durch die Kombination von Theorie und Messwerten Rückschlüsse auch auf den Verlauf des Leitungsbandes gezogen werden können und somit eine

konsistente Darstellung von Theorie und Experiment möglich wird.

Ausgangspunkt hierfür ist der bekannte Verlauf der Valenzbänder, der bereits in Abb. 7.3 (S. 74) zu sehen war. Kombiniert mit den gemessenen Übergangsenergien von FX^A , FX^B und FX^C für verschiedene Werte des Kristallfeldes Δ_{cf} ergibt sich so der Verlauf des Leitungsbandes als Funktion des Kristallfeldes. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Entsprechend der für die Exzitonen A, B und C vereinbarten Konvention (S. 74) wird die Übergangsenergie von FX^A , FX^B bzw. FX^C zum entsprechenden, berechneten Valenzband beim jeweiligen Wert für Δ_{cf} gemäß Tab. 7.5 addiert. Neben der Übergangsenergie des entsprechenden freien Exzitons wird zusätzlich noch die Exzitonenbindungsenergie E_{FX} addiert, um den korrekten Verlauf des Leitungsbandes (Γ_6^C) zu erhalten. Für CuInS_2 beträgt $E_{FX} = 20 \text{ meV}$ [63].

Bemerkenswert an Abbildung 7.15 ist die extrem geringe Streuung der Punkte für den Verlauf des Leitungsbandes. Für die Proben #1 bis #6 ist sie kleiner als 1 meV, für Probe #7 beträgt sie 7 meV. Des weiteren fällt auf, dass alle Punkte nahezu ideal auf einer Geraden liegen. Unter der Annahme eines linearen Verhaltens von Γ_6^C kann der Verlauf des Leitungsbandes durch die Datenpunkte linear extrapoliert werden. Der

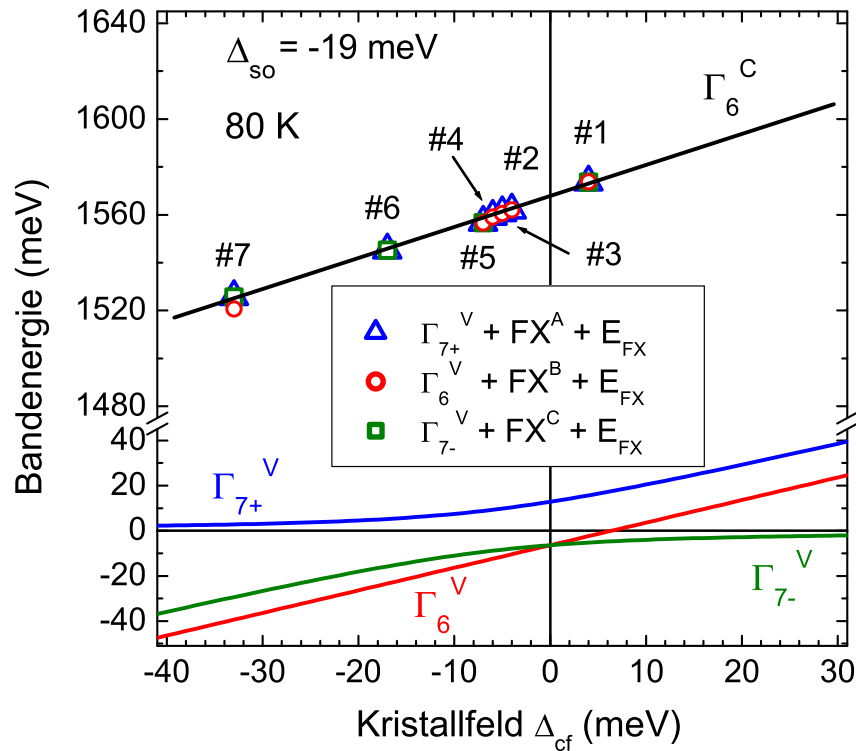


Abb. 7.15: Ableitung des Verlaufs des Leitungsbandes Γ_6^C als Funktion des Kristallfeldes, basierend auf den bekannten Verläufen der Valenzbänder (entsprechend Abb. 7.3) und den gemessenen Übergangsenergien von FX^A , FX^B und FX^C (vgl. Tab. 7.3) für verschiedene Werte von Δ_{cf} . Die Exzitonenbindungsenergie wurde angenommen mit $E_{FX} = 20 \text{ meV}$ [63].

Anstieg des Leitungsbandes ist mit einem Wert von 1,27 größer als der des linear verlaufenden Γ_6 -Valenzbandes (1,0). Dieser Befund entspricht den theoretischen Erwartungen [48], [49], [148], denn durch den steileren Verlauf des Leitungsbandes verringert sich mit wachsender tensiler Verspannung, also mit kleiner werdendem Kristallfeld, die Übergangsenergie.

Mit Kenntnis der verspannungsabhängigen Verläufe des Leitungsbandes und der Valenzbänder sind Aussagen über die theoretisch zu erwartenden Übergangsenergien als Funktion des Kristallfeldes, respektive der Verspannung möglich. Zum Abschluss dieses Kapitels sollen die semi-theoretisch ermittelten Übergangsenergien resultierend aus Abb. 7.15 mit den Messwerten aus Tab. 7.3 verglichen werden. Aus dem nunmehr bekannten Verlauf des Leitungsbandes und der drei Valenzbänder können die entsprechenden semi-theoretischen Übergangsenergien berechnet werden. Zieht man von diesen Ergebnissen noch die Exzitonenbindungsenergie ab, resultieren die Verläufe von FX^A , FX^B und FX^C als Funktion von Δ_{cf} in Abb. 7.16 (durchgezogene Linien). Auf diese Weise können die Messwerte direkt mit den berechneten Werten verglichen werden. Die Selbstkonsistenz der vorgestellten systematischen Analyse von Verspannungen in polykristallinen CuInS_2 -Schichten auf $\text{Si}(001)$ -Substraten wird durch die Übereinstimmung von Messwerten und Berechnungen in Abb. 7.16 unterstrichen. Sehr anschaulich ist die Kreuzung der Valenzbänder Γ_6 und Γ_{7-} unter dem Einfluss von Δ_{cf} zu sehen. Für positive Werte von Δ_{cf} ist die Übergangsenergie von FX^B kleiner als die von FX^C ,

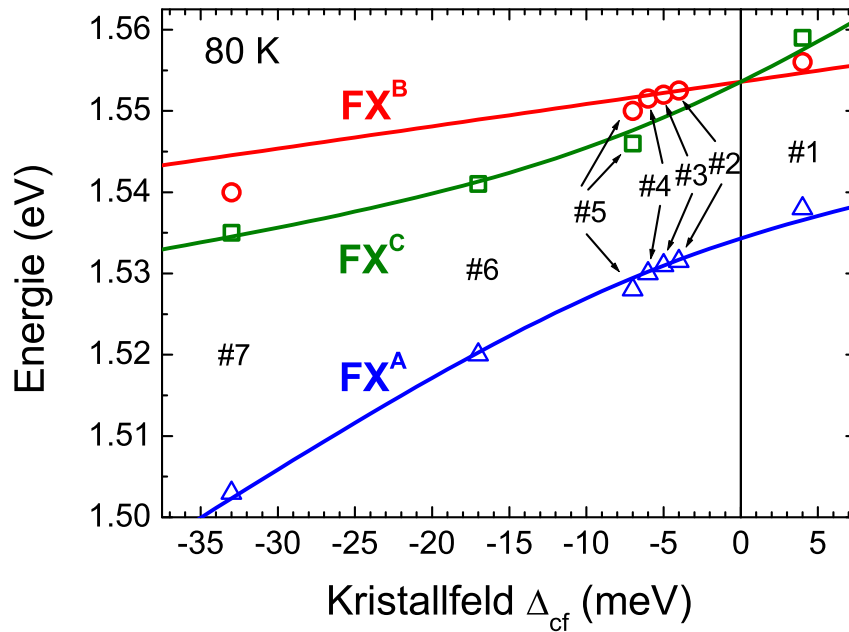


Abb. 7.16: Vergleich der aus Abb. 7.15 resultierenden, semi-theoretischen Übergangsenergien von FX^A , FX^B und FX^C als Funktion des Kristallfeldes Δ_{cf} (durchgezogene Linien) mit Messwerten der Proben #1 bis #7 (Daten aus Tab. 7.3).

während sich die Situation für $\Delta_{cf} < 0$ umkehrt. Ohne Kristallfeld ($\Delta_{cf} = 0$) sind diese beiden Valenzbänder entartet und die Übergangsenergien fallen zusammen. Bei Kenntnis des verspannungsinduzierten Kristallfeldes Δ_{cf} ist es nunmehr möglich, quantitative Vorhersagen über alle Übergänge zwischen Leitungsband und Valenzbändern in CIS zu machen [38].

7.2 Zusammenfassung von Kapitel 7

In diesem Kapitel wurde erstmals *quantitativ* der Einfluss von Verspannungen in polykristallinen CuInS_2 -Schichten auf deren optische und strukturelle Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigten PL- und PR-Untersuchungen eine Korrelation zwischen der Dicke von CIS- und Mo-Schicht und der Übergangsenergie von FX^A , FX^B und FX^C sowie deren energetischer Aufspaltungen.

Die Übergangsenergie von FX^A verringerte sich mit a) kleiner werdender Dicke der CIS-Schicht bei konstanter Mo-Schichtdicke und b) wachsender Dicke der Mo-Pufferschicht bei konstanter CIS-Schichtdicke. Unter der Annahme einer Verringerung der Übergangsenergie mit wachsender tensiler Verspannung [48], [49] und [148] wird eine zunehmende Relaxation der verspannten polykristallinen CIS-Schichten mit a) wachsender CIS-Schichtdicke und b) kleiner werdender Dicke der Mo-Pufferschicht beobachtet.

Die XRD-Messungen stützen qualitativ die Ergebnisse der optischen Untersuchungen. Die Gitterkonstanten senkrecht zur Oberfläche werden größer mit a) wachsender Dicke der CIS-Schicht bei konstanter Mo-Schichtdicke und b) kleiner werdender Dicke der Mo-Pufferschicht bei konstanter CIS-Schichtdicke.

Die Verringerung der Übergangsenergie von FX^A mit wachsender tensiler Verspannung wird begleitet von einem Anwachsen der energetischen Aufspaltungen zwischen FX^A , FX^B und FX^C .

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen über den Einfluss von Verspannungen auf das Kristallfeld, auf den Verlauf von Leitungs- und Valenzbändern sowie auf die energetischen Aufspaltungen zeigt für alle Bereiche sehr gute Übereinstimmung. Mit diesem selbstkonsistenten Ansatz kann der Grad der Verspannung von polykristallinem CuInS_2 -Solarzellenmaterial quantitativ von den optischen Eigenschaften abgeleitet werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit ein- und polykristallinen CuInS_2 -Absorberschichten für Dünnschichtsolarzellen und insbesondere mit deren optischer und struktureller Charakterisierung. Die Schichtsynthese über Molekularstrahlepitaxie ermöglicht eine genaue und unabhängige Einstellung der Schichtzusammensetzung während des Wachstums, bei dem die hohe Reinheit der Ausgangsmaterialien weitgehend erhalten bleibt.

Die Frage nach dem Einfluss der Kristallinität des Absorbers auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle sollte mit der Präparation epitaktischer CIS-Dünnschichtsolarzellen im Labormaßstab beantwortet werden. Dazu erfolgte die Prozessierung epitaktischer CIS-Solarzellen, bei denen die chemische Zusammensetzung — also das $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis des CuInS_2 -Absorbers — variierte. Nur epitaktische Solarzellen mit Absorbern mit einem höheren $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis als $\sim 1,3$ zeigten eine akzeptable Photoaktivität. Die beste epitaktische CuInS_2 -Dünnschichtsolarzelle resultiert aus einem stark Cu-reichen Absorber mit einer Zusammensetzung von $\text{Cu}_{1,18}\text{In}_{0,82}\text{S}_{1,8}$. Die Leerlaufspannung dieser Zelle betrug $V_{oc} = 430 \text{ mV}$ und der Kurzschlussstrom $j_{sc} = 17,4 \text{ mA/cm}^2$. Der Wirkungsgrad von 3,2% ist der höchste mit einer epitaktischen CuInS_2 -Dünnschichtsolarzelle bis heute erreichte. Trotz der prinzipiell idealen Voraussetzungen für die Herstellung epitaktischer CIS-Dünnschichtsolarzellen zeigt diese Arbeit, dass keine deutliche Effizienzsteigerung gegenüber herkömmlichen polykristallinen CIS-Solarzellen erreicht werden konnte. Die empirische Vorgehensweise bei der Bauteilentwicklung stößt damit an ihre Grenzen. Als weiterführenden Ansatz stellte diese Arbeit systematische optische Untersuchungen der Defektchemie und des Rekombinationsverhaltens epitaktischer Absorberschichten vor.

Mit Hilfe von detaillierten temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenzmessungen konnten in epitaktischen und polykristallinen Absorberschichten verschiedene strahlende Übergänge analysiert und identifiziert werden. Bemerkenswert für die strukturelle Beschaffenheit der epitaktischen CIS-Absorberschichten ist die Tatsache,

dass keine dieser Proben exzitonische Emissionen in den PL-Spektren zeigte. Statt dessen waren die Spektren von breiten Lumineszenzbanden tiefer Störstellen dominiert. Die Implantation von Wasserstoff bei niedrigen Energien führte zu einer Passivierung dieser Störstellen. Insgesamt konnten in epitaktischem CuInS₂ nach der Niederenergie-Wasserstoff-Implantation acht störstellenkorrelierte Emissionsübergänge identifiziert werden. Dabei handelt es sich um zwei free-to-bound-Übergänge (FB-1 und FB-2) sowie weiterhin um sechs Donator-Akzeptor-Übergänge (DA-1 bis DA-6). Die vorgestellten Beobachtungen unterstreichen die hohe Dichte intrinsischer Defekte in den epitaktischen CuInS₂-Absorberschichten, die als Rekombinationszentren für die photogenerierten Ladungsträger dienen und somit die Effizienz der epitaktischen Solarzellen beeinträchtigen.

Bei den polykristallinen CIS-Absorbern, deren Präparation unter vergleichbaren Bedingungen erfolgte, zeigten die optischen Untersuchungen ein vollständig anderes Rekombinationsverhalten. Im Gegensatz zu den epitaktischen Absorbern dominieren exzitonische Emissionen die Niedertemperatur-PL-Spektren der polykristallinen Schichten. So konnten in den polykristallinen Absorbern neben freiem (FX^A) und gebundenem A-Exziton (BX^A) auch ein Donator-Valenzband- (BF-1) und ein Donator-Akzeptor-Übergang (DA-1) identifiziert werden. Bei keiner polykristallinen Probe konnte jedoch Lumineszenz tiefer Störstellen beobachtet werden. Diese Untersuchungen belegen die niedrige Defektdichte und die hohe strukturelle Qualität polykristalliner CIS-Absorber, deren Herstellung unter MBE-Bedingungen erfolgte.

Auf der Basis der optischen Untersuchungen an epitaktischen und polykristallinen Absorberschichten konnte ein neues, verbessertes Defektmodell für CuInS₂ entwickelt werden. Das Modell beinhaltet zwei Donator- und zwei Akzeptor-Zustände, mit folgenden Ionisierungsenergien: D-1 = 46 meV, D-2 = 87 meV, A-1 = 70 meV und A-2 = 119 meV. Insgesamt sechs Übergänge ergeben die energetische Position der vier intrinsischen Defekte. Jedes Defektniveau ist dabei durch mindestens zwei verschiedene Übergänge abgesichert. Es ist das detaillierteste und genaueste bisher für CIS vorgestellte Defektmodell.

In dieser Arbeit gelang es erstmals, *quantitativ* der Einfluss mechanischer Verspannungen — induziert durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Absorber — auf die optischen und strukturellen Eigenschaften polykristalliner CIS-Absorber zu untersuchen. Derartige Verspannungen können maßgeblichen Einfluss auf das Wachstum der Absorber und damit auf die Effizienz und Stabilität von polykristallinen Dünnschichtsolarzellen haben. Detaillierte PL- und PR-Untersuchungen zeigen eine Korrelation zwischen der Dicke der polykristallinen CIS- bzw. Mo-Pufferschicht und der Übergangsenergie von FX^A sowie den energetischen Aufspaltungen

zwischen FX^A , FX^B und FX^C . Die optischen Experimente zeigen eine Relaxation der tensil verspannten polykristallinen Schichten mit a) wachsender CIS-Schichtdicke und b) kleinerwerdender Dicke der Mo-Pufferschicht. Die Analyse der Gitterkonstanten senkrecht zur Oberfläche durch XRD-Messungen stützt qualitativ die Ergebnisse der optischen Untersuchungen.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen des Verlaufs von Leitungs- und Valenzbändern als Funktion des Kristallfeldes zeigt für alle polykristallinen Proben eine sehr gute Übereinstimmung. Die theoretischen Bandverläufe basieren dabei auf einer Generalisierung des quasi-kubischen Modell Hopfields [34]. Mit diesem selbstkonsistenten Ansatz kann der Grad der Verspannung der polykristallinen CIS-Absorber *quantitativ* von deren optischen Eigenschaften abgeleitet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G.P. WYERS: *Photovoltaics: an overview of technologies and market potentials*. Juni 2007. – ECN-M-07-063: <http://www.ecn.nl/publications/>
- [2] *Photon International* (2006)
- [3] *TRENDS IN PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS* Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2005. September 2006. – Report IEA-PVPS T1-15:2006: http://www.iea-pvps.org/products/rep1_15.htm
- [4] M.A. CONTRERAS, K. RAMANATHAN, J. ABUSHAMA, F. HASOON, D.L. YOUNG, B. EGAAS, R. NOUFI: *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 13 (2005), S. 209
- [5] B. DIMMLER, R. WÄCHTER: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 5973
- [6] D. BRAUNGER, D. HARISKOS, T. WALTER, H.W. SCHOCK: *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 40 (1996), S. 97
- [7] K. SIEMER, J. KLAER, I. LUCK, J. BRUNS, D. BRÄUNIG: *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001), S. 159
- [8] N. MEYER, A. MEEDER, D. SCHMID: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 5979
- [9] J. ZHAO, A. WANG, M.A. GREEN, F. FERRAZZA: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 1991
- [10] J.R. SITES, J.E. GRANATA, J.F. HILTNER: *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 55 (1998), S. 43
- [11] R.P. GALE, R.W. MCCLELLAND, D.B. DINGLE, J.V. GORMLEY, R.M. BURGESS, N.P. KIMM, R.A. MICKELSEN, B.F. STANBERY: *Proc. 21th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Kissimmee, USA, 1990* (1990), S. 53
- [12] H. METZNER, J. CIESLAK, J. EBERHARDT, TH. HAHN, M. MÜLLER, U. KAISER, A. CHUVILIN, U. REISLÖHNER, J. KRÄUSSLICH, W. WITTHUHN, R. GOLDHAHN, F. HUDERT, J. KRÄUSSLICH: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 1563
- [13] H. METZNER, U. REISLÖHNER, J. CIESLAK, W. WITTHUHN, TH. HAHN, J. KRÄUSSLICH: *Thin Solid Films* 403-404 (2002), S. 13
- [14] H. METZNER, TH. HAHN, J. CIESLAK, U. GROSSNER, U. REISLÖHNER, W. WITTHUHN, R. GOLDHAHN, J. EBERHARDT, G. GOBSCH, J. KRÄUSSLICH: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 156
- [15] J.J.M. BINSMA, L.J. GILLING, J. BLOEM: *Journal of Luminescence* 27 (1982), S. 35
- [16] J.L. SHAY, J.H. WERNICK: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Application*. Oxford : Pergamon Press, 1975

- [17] L. BERGMANN, C. SCHAEFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 6, Festkörper. Berlin : De Gruyter, 1992
- [18] H.G GRIMM, A. SOMMERFELD: *Zeitschrift für Physik* 36 (1926), S. 36
- [19] S.C. ABRAHAMS, J.L. BERNSTEIN: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), S. 5415
- [20] J.J.M BINSMA, L.J. GILLING, J. BLOEM: *Phys. Stat. Sol.* 63 (1981), S. 595
- [21] J.E. JAFFE, A. ZUNGER: *Phys. Rev. B* 27 (1983), S. 5176
- [22] J.E. JAFFE, A. ZUNGER: *Phys. Rev. B* 29 (1984), S. 1882
- [23] M.I. ALONSO, K. WAKITA, J. PASCUAL, M. GARRIGA, N. YAMAMOTO: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 075203
- [24] R. HUNGER: *Molekularstrahlepitaxie von Kupferindiumdisulfid auf Silizium*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1999
- [25] W. CALVET: *Präparation und in-situ Charakterisierung MBE-gewachsener Kupferindiumdisulfid-Schichten*, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Dissertation, 2002
- [26] TH. HAHN, H. METZNER, U. REISLÖHNER, J. CIESLAK, J. EBERHARDT, M. MÜLLER, W. WITTHUHN: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 332
- [27] H. METZNER, TH. HAHN, J. CIESLAK, J. EBERHARDT, M. MÜLLER, U. REISLÖHNER, U. KAISER, A. CHUVILIN, J. KRÄUSSLICH, W. WITTHUHN: *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003), S. 1491
- [28] J. CIESLAK: *Epitaxie von Cu(In,Ga)S₂ auf Si-Substraten*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation, 2006
- [29] J. CIESLAK, H. METZNER, TH. HAHN, U. REISLÖHNER, U. KAISER, J. KRÄUSSLICH, W. WITTHUHN: *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003), S. 1777
- [30] D.S. SU, S. WEI: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 2483
- [31] S.-H. WEI, L.G. FERREIRA, A. ZUNGER: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 2533
- [32] S.-H. WEI, S. ZHANG, A. ZUNGER: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 2478
- [33] J.J.M. BINSMA, J.L. GILLING, J. BLOEM: *J. Cryst. Growth* 50 (1980), S. 429
- [34] J.J. HOPFIELD: *J. Phys. Chem. Solids* 15 (1960), S. 97
- [35] J.E. ROWE, J.L. SHAY: *Phys. Rev. B* 3 (1971), S. 451
- [36] R. SCHEER, T. WALTER, H.W. SCHOCK, M.L. FEARHEILEY, H.J. LEWERNZ: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), S. 3294
- [37] S. THEODOROPOULOU, D. PAPADIMITRIOU, A.G. MAMALIS, D.E. MANOLAKOS, R. KLENK, M.CH. LUX-STEINER: *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007), S. 933
- [38] J. EBERHARDT, H. METZNER, R. GOLDHAHN, J. KRÄUSSLICH, F. HUDERT, K. SCHULZ, U. REISLÖHNER, TH. HAHN, J. CIESLAK, W. WITTHUHN: *J. Appl. Phys.* 102 (2007), S. 033503
- [39] S. SHIRAKATA, S. CHICHIBU: *J. Appl. Phys.* 79 (1996), S. 2043
- [40] Y. HARADA, H. NAKANISHI, S. CHICHIBU: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 5406

- [41] S. CHICHIBU, T. MIZUTANI, K. MURAKAMI, T. SHIODA, T. KURAFUJI, H. NAKANISHI, S. NIKI, P.J. FONS, A. YAMADA: *J. Appl. Phys.* 83 (1998), S. 3678
- [42] S. SHIRAKATA, S. ISOMURA, S. CHICHIBU: *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 20 (1996), S. 782
- [43] S. SHIRAKATA, S. MATSUSHIMA, S. ISOMURA M. KOHYAMA: *Memoirs of the Faculty of Engineering, Ehime University* XVI (1997), S. 83
- [44] A. BAUKNECHT: *CuGaSe₂ für die Anwendung in der Photovoltaik, Metallorganische Gasphasenepitaxie und optische Charakterisierung*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 1999
- [45] S.L. CHUANG, C.S. CHANG: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 2491
- [46] M. KUMAGAI, S.L. CHUANG, H. ANDO: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 15303
- [47] H.Y. PENG, M.D. MC CLUSKY, Y.M. GUPTA, M. KNEISSEL, N.M. JOHNSON: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 115207
- [48] B. GIL, O. BRIOT, R.-L. AULOMBARD: *Phys. Rev. B* 52 (1995), S. R17028
- [49] B. GIL, F. HAMDANY, H. MORKOÇ: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 7678
- [50] B. GIL, O. BRIOT: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 2530
- [51] B. GIL: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 201310(R)
- [52] J.W. MATTHEWS: *Epitaxial Growth Part B*. New York : Academic Press, 1975
- [53] S.M. SZE: *Physics of semiconductor devices*. New York : John Wiley & Sons, 1981
- [54] Z. ZHANG, M.G. LAGALLY: *Science* 276 (1997), S. 377
- [55] M. VOLMER, A. WEBER: *Z. Phys. Chem.* 119 (1926), S. 227
- [56] MT. WAGNER, I. DIRNSTORFER, D.M. HOFMANN, M.D. LAMPERT, F. KARG, B.K. MEYER: *Phys. stat. sol. (a)* 167 (1998), S. 131
- [57] I. DIRNSTORFER, MT. WAGNER, D.M. HOFMANN, M.D. LAMPERT, F. KARG, B.K. MEYER: *Phys. stat. sol. (a)* 168 (1998), S. 163
- [58] S. NIKI, Y. MAKITA, A. YAMADA, O. HELLMAN, P.J. FONS, A. OBARA, Y. OKADA, R. SHIODA, H. OYANAGI, T. KURAFUJI, S. CHICHIBU, H. NAKANISHI: *J. Crystal Growth* 150 (1995), S. 1201
- [59] A. BAUKNECHT, S. SIEBENTRITT, A. GERHARD, W. HARNEIT, S. BREHME, J. ALBERT, S. RUSHWORTH, M.CH. LUX-STEINER: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 426
- [60] A. BAUKNECHT, S. SIEBENTRITT, J. ALBERT, M.CH. LUX-STEINER: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 4391
- [61] S. SIEBENTRITT, N. PAPATHANASIOU, M.CH. LUX-STEINER: *Phys. stat. sol. (b)* 242 (2005), S. 2627
- [62] B. TELL, J.L. SHAY, H.M. KASPER: *Phys. Rev. B* 4 (1971), S. 2463
- [63] J.J.M. BINSMA, L.J. GILLING, J. BLOEM: *Journal of Luminescence* 27 (1982), S. 55

- [64] M. ANGELOV, R. GOLDHAHN, G. GOBSCH, M. KANIS, S. FIECHTER: *J. Appl. Phys.* 75 (1994), S. 5361
- [65] K. WAKITA, K. NISHI, Y. OHTA, T. ONISHI: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 283
- [66] S. SHIRAKATA, H. MIYAKE: *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003), S. 2021
- [67] J.L. SHAY, B. TELL, H.M. KASPER, L.M. SCHIAVONE: *Phys. Rev. B* 5 (1972), S. 5003
- [68] T.M. HSU, J. LIN: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 4106
- [69] T.M. HSU, J.S. LEE, H.L. HWANG: *J. Appl. Phys.* 68 (1990), S. 283
- [70] M.V. YAKUSHEV, A.V. MUDRYI, Y. FEOFANOV, A.V. IVANIUKOVICH, I.V. VICTOROV: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 130
- [71] J. KRUSTOK, J.H. SCHÖN, H. COLLAN, M. YAKUSHEV, J. MÄDASSON, E. BUCHER: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), S. 364
- [72] K. TÖPPER, J. BRUNS, R. SCHEER, M. WEBER, A. WEIDINGER, D. BRAEUNING: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 482
- [73] R. HENNINGER, J. KLAER, K. SIEMER, J. BRUNS, D. BRÄUNIG: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 3049
- [74] E. RUDIGIER, I. LUCK, R. SCHEER: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 4370
- [75] E. RUDIGIER, J. ALVAREZ-GARCIA, I. LUCK, J. KLAER, R. SCHEER: *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003), S. 1977
- [76] E. RUDIGIER, B. BARCONES, I. LUCK, T. JAWHARI-COLIN, A. PÉREZ-RODRIGUEZ, R. SCHEER: *J. Appl. Phys.* 95 (2004), S. 5153
- [77] E. RUDIGIER, T. ENZENHOFER, R. SCHEER: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 327
- [78] E. RUDIGIER: *Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films*, Phillips-Universität Marburg, Dissertation, 2004
- [79] M. NANU, J. SCHOONMAN, A. GOOSSENS: *Thin Solid Films* 451-452 (2004), S. 193
- [80] J. VAN GEHLUWE, J. VERSLUYS, D. POELMAN, J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN, P. CLAUWS: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 304
- [81] R. GARUTHARA, R. WIJESUNDARA, W. SIRIPALA: *Sol. Energy Mater.* 79 (2003), S. 331
- [82] D.C. LOOK, J.C. MANTHURUTHIL: *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976), S. 173
- [83] B. TELL, J.L. SHAY, H.M. KASPER: *J. Appl. Phys.* 43 (1972), S. 2469
- [84] H.J. HSU, N.H. YANG, R.S. TANG, T.M. HSU, H.L. HWANG: *J. Cryst. Growth* 20 (1984), S. 83
- [85] H.Y. UENG, H.L. WANG: *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989), S. 1297
- [86] A. ZUNGER, S.B. ZHANG, S.-H. WEI: *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Anaheim, USA, 1997* (1997), S. 313

- [87] A. ZUNGER: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 6160
- [88] H.Y. UENG, H.L. WANG: *J. Phys. Chem. Solids* 51 (1990), S. 11
- [89] A.W. VERHEIJEN, L.J. GILLING, J. BLOEM: *Mater. Res. Bull.* 14 (1979), S. 237
- [90] N. LAHLOU, G. MASSÉ: *J. Appl. Phys.* 52 (1981), S. 978
- [91] H.Y. UENG, H.L. WANG: *J. Appl. Phys.* 62 (1987), S. 434
- [92] H.J. LEWERENZ, N. DIETZ: *J. Appl. Phys.* 73 (1993), S. 4975
- [93] F.A. KROGER: *The Chemistry of Imperfect Crystals 2nd edition*. Bd. 2. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1974
- [94] H.L. HWANG, L.M. LIU, M.H. YANG, J.S. CHEN, J.R. CHEN, C.Y. SUN: *Sol. Energy Mater.* 7 (1982), S. 225
- [95] C. RICON, S.M. WASIM: *MRS Symp. TMC* (1987), S. 443
- [96] H.J. LEWERENZ, H. JUNGBLUT: *Photovoltaik, Grundlagen und Anwendungen*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1995
- [97] A. GOETZBERGER, B. VOSS, J. KNOBLOCH: *Sonnenenergie: Photovoltaik, Physik und Technologie der Solarzelle*. Stuttgart : B.G. Teubner, 1994
- [98] I. HENGEL: *Ladungsträgertransport und Rekombinationsmechanismen in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2000
- [99] B. TELL, P.M. BRIDENBAUGH: *J. Appl. Phys.* 48 (1977), S. 2477
- [100] K. RAMANATHAN, H. WIESNER, S. ASHER, D. NILES, R.N. BHATTACHARYA, J. KEANE, M.A. CONTRERAS, R. NOUFI: *High efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells without intermediate buffer layer*, *Proc. 2nd WCPEC* (1998), S. 447
- [101] R. HUNGER, M.V. LEBEDEV, K. SAKURAI, T. SCHULMEYER, TH. MAYER, A. KLEIN, S. NIKI, W. JÄGERMANN: *Thin Solid Films* 512 (2007), S. 6112
- [102] M. RUCKH, D. SCHMID, H.W. SCHOCK: *J. Appl. Phys.* 76 (1994), S. 5945
- [103] H.B. BEBB, E.W. WILLIAMS ; R.K. WILLARDSON, A.C. BEER (Hrsg.): *Semiconductors and Semimetals*. Bd. 8 Transport and Optical Phenomena, Kap. 4, S. 182 ff. New York : Academic Press, 1972
- [104] J.I. PANKOVE: *Optical Processes in Semiconductors*. New York : Dover Publications, Inc., 1975
- [105] M. BALKANSKI, R.F. WALLIS: *Semiconductor Physics and Applications*. New York : Oxford University Press Inc., 2000
- [106] R.S. KNOX: *Theory of Excitons*. Bd. 5. New York : Academic Press, 1963
- [107] E.M. EAGLES: *J. Phys. Chem. Solids* 16 (1960), S. 76
- [108] D.G. THOMAS, J.J. HOPFIELD, W.M. AUGUSTYNIAK: *Physical Review* 140 (1965), S. 202
- [109] W. SCHAIRER, W. GRAMAN: *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969), S. 2225

- [110] S. CHICHIBU, S. SHIRAKATA, S. ISOMURA, Y. HARADA, M. UCHIDA, S. MATSUMOTO, H. HIGUCHI: *J. Appl. Phys.* 77 (1995), S. 1225
- [111] T. SCHMIDT, K. LISCHKA, W. ZULEHNER: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 8989
- [112] F.H. POLLAK, H. SHEN: *Mat. Sci. Eng.* R10 (1993), S. 375
- [113] W. FRANZ: *Z. Naturforsch.* 13 (1958), S. 484
- [114] L.V. KELDYSH: *Zh. Experim. Theor. Fiz.* 34 (1958), S. 1138
- [115] O.J. GLEBOCKI: *International Conference on Modulation Spectroscopy (ed. by F.H. Pollak, M. Cardona, D.E. Aspnes) Proc. SPIE 1286, Munich* (1990), S. 10
- [116] D.E. ASPNES: *Surf. Sci.* 37 (1973), S. 418
- [117] K. KOPITZKI: *Einführung in die Festkörperphysik*. Stuttgart : Teubner-Verlag, 1993
- [118] D.K. BOWEN, B.L. TANNER: *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*. Bristol : Taylor and Francis Inc., 1998
- [119] G. SCHATZ, A. WEIDINGER: *Nukleare Festkörperphysik*. Stuttgart : Teubner-Verlag, 1992
- [120] TH. HAHN: *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer CuInS₂-Schichten*, Universität Göttingen, Dissertation, 1996
- [121] M. GOSSLA, TH. HAHN, H. METZNER, J. CONRAD, U. GEYER: *Thin Solid Films* 268 (1995), S. 39
- [122] H. METZNER, TH. HAHN, J.-H. BREMER, J. CONRAD: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 71
- [123] B.E. MCCANDLESS, W.A. BUCHANAN, R.W. BIRKMIRE: *Proc. 31th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Orlando, USA, 2005* (2005), S. 295
- [124] R. KLENK, H.W. SCHOCK: *Photocurrent collection in thin film solar cells - calculation and characterization for CuGaSe₂/(Zn,Cd)S*, *Proc. 12th EPVSC* (1994), S. 1588
- [125] I. HENGEL, A. NEISSER, R. KLENK, M.-CH. LUX-STEINER: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 458
- [126] R. KLENK: *Thin Solid Films* 387 (2001), S. 135
- [127] TH. HAHN, H. METZNER, J. CIESLAK, J. EBERHARDT, U. REISLÖHNER, J. KRÄUSSLICH, F. WUNDERLICH, S. SIEBENTRITT, W. WITTHUHN: *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005), S. 1899
- [128] H. METZNER, TH. HAHN, CHR. SCHMIGA, J.-H. BREMER, D. BORCHERT, W.R. FAHRNER, M. SEIBT: *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 49 (1997), S. 337
- [129] N. REGA: *Photolumineszenz von epitaktischen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2004
- [130] C. DZIONK, S. HESSLER, H. LEWERENZ, H. MAHNKE, H. METZNER, J. STEIGER: *J. Vac. Sci. Technol.* A13 (1995), S. 2275
- [131] N. ACHZIGER, C. HÜLSEN, M. JANSON, K.K. LINNARSON, B.G. SVENSSON, W. WITTHUHN: *Mat. Sci. Forum* 338-342 (2000), S. 933

- [132] J. EBERHARDT, H. METZNER, R. GOLDHAHN, F. HUDERT, U. REISLÖHNER, C. HÜLSEN, J. CIESLAK, TH. HAHN, M. GOSSLA, A. DIETZ, G. GOBSCH, W. WITTHUHN: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 415
- [133] A. WERNER, I. LUCK, J. BRUNS, J. KLAER, K. SIEMER, D. BRÄUNING: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 88
- [134] H. METZNER, TH. HAHN, J.-H. BREMER, M. SEIBT, B. PLIKAT, I. DIRNSTORFER, B.K. MEYER: *Thin Solid Films* 361-362 (2000), S. 504
- [135] T. WEISS: *Cu_{1-x}Ag_xGaS₂ als Absorbermaterial für Solarzellen*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1999
- [136] R. DINGLE: *Physical Review* 184 (3) (1996), S. 788
- [137] P.J. DEAN, J.L. MERZ: *Physical Review* 178 (3) (1969), S. 1310
- [138] N. REGA, S. SIEBENTRITT, J. ALBERT, S. NISHIWAKI, A. ZAJOGIN, M.CH. LUX-STEINER, R. KNIESE, M.J. ROMERO: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 286
- [139] J. EBERHARDT, K. SCHULZ, H. METZNER, J. CIESLAK, TH. HAHN, U. REISLÖHNER, M. GOSSLA, F. HUDERT, R. GOLDHAHN, W. WITTHUHN: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 6147
- [140] H. METZNER, J. EBERHARDT, J. CIESLAK, TH. HAHN, R. GOLDHAHN, U. REISLÖHNER, W. WITTHUHN: *Thin Solid Films* 451-452 (2004), S. 241
- [141] J. CIESLAK, TH. HAHN, H. METZNER, J. EBERHARDT, W. WITTHUHN, J. KRÄUSSLICH, F. WUNDERLICH: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 245306
- [142] E.O. KANE: *Phys. Rev.* 178 (1969), S. 1368
- [143] F.H. POLLAK, M. CARDONA: *Phys. Rev.* 172 (1968), S. 816
- [144] G.L. BIR, G.E. PIKUS: *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors*. New York : John Wiley & Sons, 1974
- [145] J.E. JAFFE, A. ZUNGER: *Phys. Rev. B* 28 (1983), S. 5822
- [146] B. TELL, J.L. SHAY, H.M. KASPER, R.L. BARNES: *Phys. Rev. B* 10 (1974), S. 1748
- [147] K. CHO: *Phys. Rev. B* 14 (1976), S. 4463
- [148] W. SHAN, R.J. HAUENSTEIN, A.J. FISCHER, J.J. SONG, W.G. PERRY, M.D. BREMSER, R.F. DAVIS, B. GOLDENBERG: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 13460
- [149] I.-H. CHOI, J.-I. KIM: *J. Kor. Phys. Soc.* 39 (2001), S. 336
- [150] H. LANDOLT, R. BÖRNSTEIN ; K.-H. HELLWEGE, O. MADELUNG (Hrsg.): *Landolt-Börnstein; Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. Bd. 17 Teilband h. Berlin-Heidelberg : Springer, 1985
- [151] H. KUCHLING: *Taschenbuch der Physik*. Thun und Frankfurt/Main : Verlag Harry Deutsch, 1989
- [152] N. DIETZ: *Charakterisierung von Halbleitern für photovoltaische Anwendungen mit Hilfe der Brewster-Winkel-Spektroskopie*, Freie Universität Berlin, Dissertation, 1991

Abkürzungsverzeichnis

$A^{0/-}$	neutraler/geladener Akzeptor
AM 1,5	Standardbeleuchtung mit 1000 W/m ²
BAS	Brewsterwinkel-Spektroskopie
BF	Donator-Valenzband-Übergang (bound-to-free)
BX^A	gebundenes A-Exziton
C.B.	Conduction band (Leitungsband)
CCD	Charge-coupled device (Bildsensor)
CdS	Cadmiumsulfid
CdTe	Cadmiumtellurid
CuAu	Kupfer-Gold-(Ordnung)
CuPt	Kupfer-Platin-(Ordnung)
CIS	Kupfer-Indium-Disulfid (CuInS ₂)
Cu(In,Ga)S ₂	Kupfer-Indium-Gallium-Disulfid
Cu(In,Ga)Se ₂	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
CdSO ₄	Cadmiumsulfat
$D^{0/+}$	neutraler/geladener Donator
DA	Donator-Akzeptor-Übergang
FB	Leitungsband-Akzeptor-Übergang (free-to-bound)
$FX^{A,B,C}$	freies A-, B- oder C-Exziton
GaAs	Galliumarsenid
GaP	Galliumphosphid
CuS	Kupfersulfid
KCN	Kaliumzyanid-Lösung (10%)
MBE	Molecular beam epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MW _p	Megawatt peak
NH ₂ CSNH ₂	Thioharnstoff
NH ₄ OH	Ammoniakwasser
PL	Photolumineszenz
PR	Photoreflexion
PV	Photovoltaik
RBS	Rutherford-Backscattering-Spectroscopy
RHEED	Reflection-High-Energy-Electron-Diffraction
RF	Radiofrequenz
sccm	Standard-cm ³ ; Gasfluss von x cm ³ /min bei Standardbedingungen
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UV	Ultraviolett
V.B.	Valence band (Valenzband)
V _X	Leerstelle des Atoms X

X_i	Atom X auf Zwischengitterplatz
X_Y	Fehlbesetzung von Atom X auf Gitterplatz von Atom Y
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)
ZnO	Zinkoxid

Symbolverzeichnis

α	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
a	Kristallachse a
c	Kristallachse c
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
C	Oszillatorstärke
d	Netzebenenabstand
δ	tetragonale Verzerrung
D_n	Diffusionskoeffizient im n-Gebiet
Δ_{cf}	Kristallfeldaufspaltung
Δ_{so}	Spin-Bahn-Aufspaltung
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
E_g	Bandlücke des Halbleitermaterials
$\bar{\epsilon}$	komplexe dielektrische Funktion
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
\vec{E}	elektrische Feldstärke
E_0	Projektilenergie vor Rückstoß
E_P	Projektilenergie nach Rückstoß
E_V	Energie der Valenzbandkante
E_L	Energie der Leitungsbandkante
e	Elementarladung
$E_{A/D}$	Ionisierungsenergie des Donators bzw. Akzeptors
E_C	Coulombenergie
E_{ex}	exzitonische Übergangsenergie
E_F	Fermienergie
E_{FX}	Bindungsenergie des freien Exzitons
E_{BX}	Bindungsenergie des gebundenen Exzitons
F	elektrische Feldstärke
f	atomarer Streufaktor
Φ	Phasenwinkel
ϕ	Azimuthwinkel

FF	Füllfaktor
Γ	Verbreiterungsparameter
Γ_x	Symmetrie der Wellenfunktion
g_T	Energieverlust pro Weglänge
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum/ 2π
I	Strom
I_m	max. Strom am Arbeitspunkt
I_{sc}	Kurzschlussstrom
j	Stromdichte
j_L	Photostromdichte
j_s	Sättigungssperrstromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte
k_B	Boltzmannkonstante
K	kinematischer Faktor
L_n	Diffusionslänge der Elektronen
m_e	Elektronenmasse
m_h	Lochmasse
M_P	Masse Projektil
M_T	Masse Target
m_r	reduzierte Masse des Zweiteilchenproblems
n	Brechungsindex
N_D	Donatorkonzentration
n_{p0}	Elektronendichte im p-Gebiet
ω	Kreisfrequenz
p	Druck
P_{exc}	Anregungsleistung
r	Paarabstand
R	Reflektivität
R_{A-C}	Bindungslängen zw. Atom A und C
R_{B-C}	Bindungslängen zw. Atom B und C
R_p	Parallelwiderstand
T	Temperatur
Θ	Winkel
u	Anionenverschiebung
U	Spannung
V_m	max. Spannung am Arbeitspunkt
V_{oc}	Leerlaufspannung
ν	Frequenz
q	Ladungsmenge

Anhang A

Aufbau der Messplätze

A.1 Photolumineszenz

In Abbildung A.1 ist schematisch die experimentelle Anordnung zur PL-Messung skizziert. Im Falle der Photolumineszenz wird das Ungleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern sehr häufig durch einen Laser erzeugt, dessen Anregungsenergie oberhalb der Bandlücke des zu untersuchenden Halbleiters liegen sollte. Die dabei entstehende Lumineszenz der Probe wird mittels eines Monochromators spektral zerlegt und mit einem geeigneten Detektor analysiert. Das Ergebnis ist ein Spektrum, in dem die Intensität der Lumineszenzstrahlung spektral aufgelöst wird.

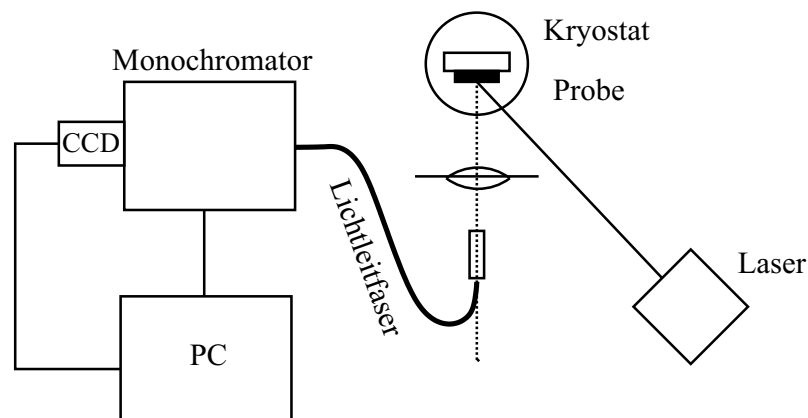


Abb. A.1: Schematischer Aufbau des PL-Messplatzes.

Als Monochromatoren wurden im Rahmen dieser Arbeit entweder ein Doppelgittermonochromator mit einer Brennweite von 0,75 m in Verbindung mit einem He/Ne-Laser ($\lambda_{exc} = 632,8 \text{ nm}$) oder ein Monochromator mit nur einem Gitter und einer Brennweite von 2,0 m in Verbindung mit einem Argon⁺ Gaslaser ($\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$) verwendet. Die Anregungsleistung der Laser wurde mit Hilfe von Graufiltern im Strahlengang bzw. direkt am Laser variiert und lag typischerweise bei 150 mW beim Argon⁺ Gaslaser und bei 1 mW bei Verwendung des He/Ne-Lasers. Die Verwendung eines heliumgekühlten Kryostaten ermöglicht das Aufnehmen der Spektren bei jeder Temperatur zwischen

300 und 5 K. Als Detektor diene entweder eine herkömmliche Si-Photodiode oder eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera.

A.2 Photoreflexion

Abbildung A.2 zeigt schematisch den verwendeten PR-Messplatz. Als Lichtquelle verwendet man eine 100 Watt Halogenlampe, deren Licht von einem Monochromator spektral zerlegt wird. Mittels Kondensorlinse (L1) und Linse L2 bildet man einen Teil der Lampenwendel auf den Eintrittsspalt des Monochromators SPM 2 ab, und sorgt für homogene Ausleuchtung. Der UV-Achromat L3 erzeugt ein näherungsweise paralleles Lichtbündel, welches über ein mit Aluminium bedampftes 45°-Prisma zur Probe reflektiert wird. Die Intensität des von der Probe reflektierten Lichtes misst man mit einer Si-Photodiode, die mit Hilfe von Linse L5 optimal ausgeleuchtet wird. Ein He/Cd-Laser mit 442 nm moduliert die inneren elektrischen Felder der Probe mit der Frequenz des Choppers, die gleichzeitig Referenzfrequenz des Lock-In-Verstärkers ist.

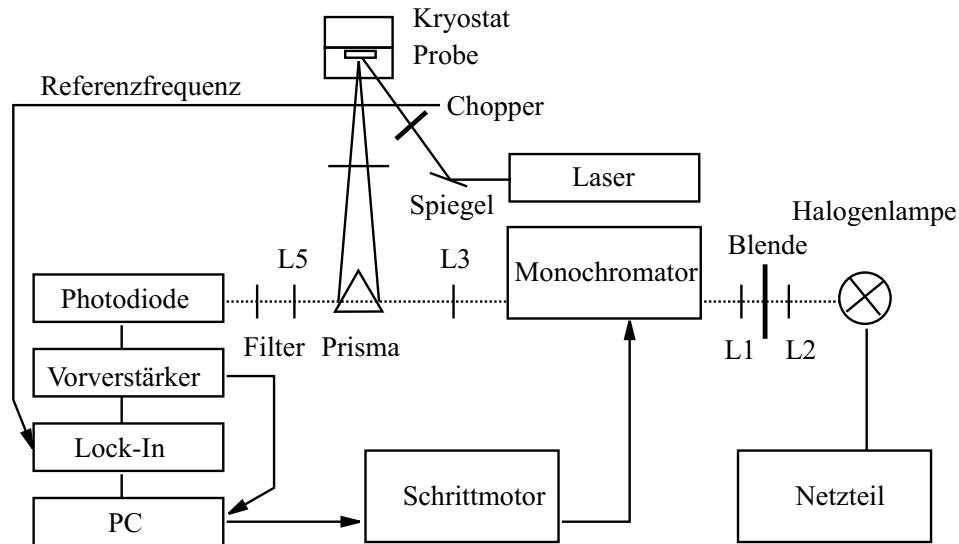


Abb. A.2: Schematischer Aufbau des PR-Messplatzes.

Der Strom des Si-Photodetektors besteht aus einem Gleichanteil I_R , welcher proportional zur Reflektivität R ist und einem überlagerten Wechselanteil ΔI_R , der proportional zu ΔR ist. Das Verhältnis $\Delta I_R/I_R$ liegt in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-5} . In einem Vorverstärker wird der Wechselanteil ΔI_R separiert, so dass an den Ausgängen dieses Verstärkers, der als I-U-Wandler arbeitet, die Spannungen $U_R + \Delta U_R$ (entspricht $R + \Delta R$) und ΔU_R (entspricht ΔR) zur Verfügung stehen. U_R wird vom Vorverstärker direkt in den PC eingelesen, während ΔU_R mit einem Lock-In-Verstärker verarbeitet wird. Im PC erfolgt dann die Division $\Delta U_R/(U_R + \Delta U_R)$, deren Ergebnis dem ER-Signal $\Delta R/R$ entspricht.

Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- Th. Hahn, H. Metzner, J. Cieslak, J. Eberhardt, U. Reislöhner, J. Kräußlich, F. Wunderlich, S. Siebentritt, W. Witthuhn:
„Epitaxial Cu(In,Ga)S₂ thin film solar cells“
J. Phys. Chem. Solids **66**(11), 1899-1902 (2005).
- J. Eberhardt, H. Metzner, R. Goldhahn, F. Hudert, U. Reislöhner, C. Hülsen, J. Cieslak, Th. Hahn, M. Gossila, A. Dietz, G. Gobsch, W. Witthuhn:
„Defect-related photoluminescence of epitaxial CuInS₂“
Thin Solid Films **480-481**, 415-418 (2005).
- Th. Hahn, J. Cieslak, H. Metzner, J. Eberhardt, U. Reislöhner, M. Gossila, W. Witthuhn, J. Kräußlich:
„Metastability of CuInS₂ and its implications on thin-film growth“
Appl. Phys. Lett. **88**, 171915 (2006).
- J. Eberhardt, K. Schulz, H. Metzner, J. Cieslak, Th. Hahn, U. Reislöhner, M. Gossila, F. Hudert, R. Goldhahn, W. Witthuhn:
„Epitaxial and polycrystalline CuInS₂ thin films: a comparison of opto-electronical properties“
Thin Solid Films **515**(15), 6147-6150 (2007).
- J. Eberhardt, H. Metzner, K. Schulz, U. Reislöhner, Th. Hahn, J. Cieslak, W. Witthuhn, R. Goldhahn, F. Hudert, J. Kräußlich:
„Excitonic luminescence of polycrystalline CuInS₂ solar cell material under the influence of strain“
J. Appl. Phys. **102**, 033503 (2007).

Danke...

...an alle, die bei der Erstellung dieser Arbeit mitgewirkt haben! Denn es sind stets mehr Menschen beteiligt als nur der Schreibende.

Bei Prof. Dr. Wolfgang Witthuhn möchte ich mich für die Überlassung des überaus interessanten und aktuellen Themas sowie die Betreuung meiner Arbeit bedanken. Sein Engagement für das Fortbestehen der Arbeitsgruppe auch in finanziell schwierigen Zeiten war beispielhaft und machte diese Arbeit erst möglich.

Mein besonderer Dank gilt PD Dr. Heinrich Metzner. Seine Bereitschaft stets Fragen zu beantworten oder wertvolle Ratschläge zu geben, trug wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei. Das angenehme, freundschaftliche Klima in der Arbeitsgruppe ist nicht zuletzt sein Verdienst. Gern erinnere ich mich an Radtouren oder Fußballspiele nach Feierabend zurück.

Ebenso hervorheben möchte ich Dr. Thomas Hahn, der mich in die Geheimnisse der MBE in unserem CISLAB einweihete und bei Problemen mit unserer MBE-Anlage NEBULA bei jeder Tages- und Nachtzeit mit Wort und Tat zur Stelle war. Für jegliche Fragen hatte er stets ein offenes Ohr.

Bei Dr. Rüdiger Goldhahn möchte ich mich für die umfassende Betreuung während der zahlreichen Aufenthalte zur Durchführung der PL- und PR-Experimente an der TU-Ilmenau bedanken. Die Diskussionen über die Interpretation der optischen Untersuchungen trugen sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Prof. Dr. Susanne Siebentritt und ihrer ehemaligen Arbeitsgruppe am HMI danke ich für die unkomplizierte Unterstützung bei der Präparation epitaktischer Solarzellen.

Dr. Jürgen Kräußlich bin ich für die Durchführung und Auswertung der XRD-Messungen an den polykristallinen CIS-Schichten dankbar.

Bei allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die vielfältige Unterstützung bedanken, die ich während der Anfertigung meiner Arbeit erfahren habe. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Janko Cieslak, Dr. Udo Reislöhner, Dr. Mario Gossila, Mathias Hädrich und Sebastian Mack.

Allen Mitarbeitern des roten Hauses, besonders Ulli Barth, Gerald Lenk, Frank Jehn, Petra Richter und Carmen Voigt sei gedankt. Ob RBS-Messungen am Beschleuniger JULIA, technische Unterstützung jeder Art oder die schnelle Beschaffung von Literatur — alles kein Problem! Dr. Christian Hülsen danke ich für die Durchführung der Niederenergie-Wasserstoff-Implantation und die Hilfestellung bei den letzten Schritten

vor Abgabe der Arbeit. Bei Uta Bornkessel und Anja Mittelstädt, die immer wieder — auch kurzfristig — bei Engpässen jeder Art aushalfen, möchte ich mich bedanken.

Egal ob Bedampfungsmaske oder defektes Netzgerät — ohne die kompetente Hilfe der Mechanik- oder Elektronikwerkstatt wäre es oft nicht weiter gegangen. Stellvertretend möchte ich mich bei den Werkstattleitern Peter Hanse und Peter Engelhardt bedanken.

Nicht vergessen möchte ich meinen Freund und ehemaligen Kollegen Dr. Gunnar Pasold. Wir hatten eine phantastische Zeit in Jena, an die ich gern zurückdenke. Dafür danke ich Dir!

Auch meinem Freund Florian Hudert möchte ich für die Unterstützung bei zahlreichen nächtlichen Messungen in Ilmenau danken — flüssiges Helium bei -269°C kennt weder Nacht noch Feiertag. Alles Gute für Deine Promotion!

Außerdem gilt mein Dank Freunden und mir wichtigen Menschen: Michael Blankenburg, Cathleen Dick, Romy Franke, Dr. Wolf-Michael Gnehr, Thomas Kästner, Steve Leimbach, Daniela Sporleder, Ulrike Stichling und Angelika Zinner.

Meinen Eltern, meinem Bruder sowie meinen Großeltern danke ich für die Unterstützung, die sie mir in den vergangenen Jahren und besonders während meines Studiums gewährt haben.

Meine Freundin **Christina** hat mich stets verstanden, unterstützt, ertragen und mich — wenn nötig — wieder aufgebaut. Dafür danke ich Dir! Es ist schön, dass es Dich gibt!

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. R. Goldhahn von der Technischen Universität Ilmenau unterstützte mich bei der Durchführung der PL- und PR-Experimente.
2. Dr. J. Kräußlich vom Institut für Optik und Quantenelektronik der Friedrich-Schiller-Universität führte die XRD-Messungen durch.
3. Die Herren U. Barth, und F. Jehn vom Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena unterstützten mich in der Bedienung des Jenaer Beschleunigers JULIA zur Durchführung der RBS-Messungen. Frau C. Voigt vom selben Institut führte die Untersuchungen am REM durch.
4. Dr. C. Hülsen aus unserem Institut implantierte den Wasserstoff in die epitaktischen Proben.
5. Die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. S. Siebentritt vom Hahn-Meitner-Institut Berlin übernahm den Ausbau der ersten epitaktischen Absorberschichten zu Solarzellen.

Weitere Personen waren nicht an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 30. Januar 2008

.....
Jens Eberhardt

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Eberhardt
Vorname	Jens
Geburtsdatum	26. Januar 1977
Geburtsort	Gotha
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schul Ausbildung

1983–1991	Polytechnische Oberschule „Wilhelm Pieck“ in Gotha
1991–1995	staatliches Gymnasium „Gustav Freytag“ in Gotha
25.06.1995	Abitur

Grundwehrdienst

10/1995–09/1996	„Friedensteinkaserne“ in Gotha
-----------------	--------------------------------

Studium

10/1996–04/2002	Studiengang Technische Physik an der Technischen Universität Ilmenau
11/2001–04/2002	Diplomarbeit mit dem Thema „Optische Untersuchungen an CuGaS ₂ -Schichten auf Silizium(111)-Substrat“
29.04.2002	Abschluss Diplom-Ingenieur für Technische Physik
seit 05/2002	Promotionsarbeit am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Berufliche Tätigkeit

seit 05/2002	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena
--------------	--

Jena, den 30. Januar 2008

.....
Jens Eberhardt